

Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук
Объединенный Научный совет РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы
Научный совет по нефтехимии МААН

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Пятигорский институт (филиал Северо-Кавказского федерального университета)
Ассоциация «Российский национальный комитет Мирового нефтяного совета»
НП «Национальное каталитическое общество»

**VII Российская конференция
(с международным участием)
«АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕХИМИИ»**

СБОРНИК



6-10 октября 2025г.
Пятигорск

Сборник тезисов докладов VII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (с международным участием), 6–10 октября 2025 г., г. Пятигорск. – М.: ИНХС РАН, 2025. – 678 с.

ISBN 978-5-6052873-7-7

Сборник включает тезисы докладов, которые были представлены на VII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии».

©Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

ISBN 978-5-6052873-7-7



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

Максимов Антон Львович (академик РАН, ИНХС РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, д.х.н., профессор)

Сопредседатели:

Агабеков Владимир Енокович (академик НАНБ, ИХНМ НАНБ, д.х.н., профессор)

Шебзухова Татьяна Александровна (СКФУ, д.и.н., профессор)

Носков Александр Степанович (член-корреспондент РАН, ФИЦ ИК СО РАН, д.х.н., профессор)

Бермешев Максим Владимирович (член-корреспондент РАН, ИНХС РАН, д.х.н.)

Хаширова Светлана Юрьевна (член-корреспондент РАН, КБГУ им. Х.М. Бербекова, д.х.н., профессор)

Баженов Степан Дмитриевич (ИНХС РАН, к.х.н.)

Варфоломеев Михаил Алексеевич (КФУ, к.х.н., доцент)

Верисокин Александр Евгеньевич (СКФУ, к.т.н.)

Волков Алексей Владимирович (ИНХС РАН, д.х.н.)

Грачев Андрей Владимирович (ООО «Протех Лаб»)

Герзелиев Ильяс Магомедович (ИНХС РАН, к.х.н.)

Григорьева Нелля Геннадьевна (ИНК УФИЦ РАН, д.х.н., доцент)

Дементьев Константин Игоревич (ИНХС РАН, к.х.н.)

Егазарьянц Сергей Владимирович (МГУ имени М.В. Ломоносова, д.х.н., профессор)

Елисеев Олег Леонидович (ИОХ РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, д.х.н., профессор)

Захарян Елена Михайловна (ИНХС РАН, к.х.н.)

Ивакин Илья Сергеевич (ОАО «Нижегороднефтегазпроект»)

Кадиев Хусаин Магамедович (ИНХС РАН, д.х.н.)

Калининченко Андрей Юрьевич (СКФУ)

Куликов Альберт Борисович (ИНХС РАН, к.х.н.)

Кузнецов Николай Юрьевич (ИНЭОС РАН, ИНХС РАН, д.х.н.)

Кустов Леонид Модестович (ИОХ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, д.х.н., профессор)

Кондауров Станислав Юрьевич (ОАО «Нижегороднефтегазпроект», к.т.н.)

Лавренов Александр Валентинович (ФИЦ ИК СО РАН, д.х.н.)

Локтев Алексей Сергеевич (ИНХС РАН, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, д.х.н., профессор)

Локтева Екатерина Сергеевна (МГУ им. М.В. Ломоносова, д.х.н., доцент)

Лядов Антон Сергеевич (ИНХС РАН, к.х.н.)
Магомедова Мария Владимировна (ИНХС РАН, к.т.н.)
Никульшин Павел Анатольевич (АО «ВНИИ НП, д.х.н.)
Орлов Александр Юрьевич (ГК «Титан»)
Пикалов Сергей Геннадьевич (СКФУ, к.х.н., доцент)
Пикалов Илья Сергеевич (ОАО «Нижегороднефтегазпроект», к.т.н.)
Потемкин Дмитрий Игоревич (ФИЦ ИК СО РАН, к.х.н.)
Седов Игорь Владимирович (ФИЦ ПХФ и МХ РАН, к.х.н., доцент)
Стахеев Александр Юрьевич (ИОХ РАН, д.х.н., профессор)
Снытников Павел Валерьевич (ФИЦ ИК СО РАН, д.х.н.)
Савостьянов Александр Петрович (ЮрГПУ(НПИ), д.т.н., профессор)
Черепанова Анна Дмитриевна (ИНХС РАН, к.х.н.)
Шалыгин Максим Геннадьевич (ИНХС РАН, к.х.н.)
Якубов Махмут Ренатович (ИОФХ ФИЦ КазНЦ РАН, д.х.н., доцент)

Секретари оргкомитета:

Захарян Елена Михайловна (ИНХС РАН, к.х.н.)
Дерябкина Юлия Сергеевна (ИНХС РАН)
Оробинская Валерия Николаевна (Пятигорский институт, филиал СКФУ)
Напалкин Максим Юрьевич (Пятигорский институт, филиал СКФУ)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

Алдошин Сергей Михайлович (академик РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, д.х.н., профессор)

Егоров Михаил Петрович (академик РАН, ИОХ РАН, д.х.н., профессор)

Пармон Валентин Николаевич (академик РАН, ФИЦ ИК СО РАН, д.х.н., профессор)

Анаников Валентин Павлович (академик РАН, ИОХ РАН, д.х.н., профессор)

Бухтияров Валерий Иванович (академик РАН, ФИЦ ИК СО РАН, д.х.н., профессор)

Дедов Алексей Георгиевич (академик РАН, РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, д.х.н., профессор)

Кучин Александр Васильевич (академик РАН, Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, д.х.н., профессор)

Синяшин Олег Герольдович (академик РАН, ИОФХ ФИЦ КазНЦ РАН, д.х.н., профессор)

Варфоломеев Сергей Дмитриевич (член-корреспондент РАН, ИБХФ РАН, д.х.н., профессор)

Джемилев Усеин Меметович (член-корреспондент РАН, ИНК УФИЦ РАН, д.х.н., профессор)

Лихолобов Владимир Александрович (член-корреспондент РАН, ФИЦ ИК СО РАН, д.х.н., профессор)

Wu Wei (Heilongjiang University, Harbin, China, professor)

Арутюнов Владимир Сергеевич (ФИЦ ХФ РАН, д.х.н., профессор)

Борисова Дарья Юрьевна (ООО «СИБУР»)

Галибеев Сергей Сергеевич (ООО «Протех Лаб», д.х.н., профессор)

Караханов Эдуард Аветисович (МГУ им. М.В. Ломоносова, д.х.н., профессор)

Капустин Владимир Михайлович (РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, д.т.н., профессор)

Кисленко Наталия Николаевна (ООО «Газпром проектирование», к.т.н.)

Маганов Наиль Ульфатович (ПАО «Татнефть»)

Мазгаров Ахмет Мазгарович (ОАО «ВНИИУС», д.т.н., профессор)

Рудяк Константин Борисович (ООО «РН-ЦИР», д.т.н., профессор)

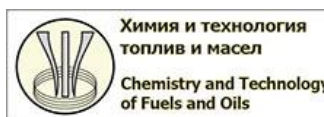
ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

	Отделение химии и наук о материалах Российской академии наук
	Объединенный Научный совет РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы
МААН	Научный совет по нефтехимии Международной ассоциации академий наук
	Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
	Пятигорский институт (филиал Северо-Кавказского федерального университета)
	Ассоциация «Российский национальный комитет Мирового нефтяного совета»
	НП «Национальное каталитическое общество»

СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ:



ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЕРЫ:



СОДЕРЖАНИЕ

Программа	7
Пленарные доклады	55
П-1	56
П-2	59
П-3	60
П-4	62
П-5	64
П-6	66
П-7	71
П-8	74
П-9	78
Ключевые доклады	81
Секция I	174
Секция II	317
Секция III	433
Секция IV	560
Секция V	648

Понедельник, 6 октября		
12 ⁰⁰ -15 ⁰⁰	Регистрация участников	
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	Зал Б-21 Председатели: Максимов А.Л., Бухтияров В.И., Терентьев А.О. Открытие конференции. Приветственное слово академика РАН Максимова А.Л. (ИНХС РАН)	
15 ³⁰ -16 ¹⁵	П-1	Ancheyta J.J.
16 ¹⁵ -17 ⁰⁰	П-2	Терентьев А.О.
17 ⁰⁰ -17 ³⁰	К-1	Бухтияров В.И.
17 ³⁰ -18 ⁰⁰	К-2	Верисокин А.Е.
18 ⁰⁰ -18 ³⁰	К-3	Черникова Е.В.
18 ³⁰	Приветственный фуршет	

Вторник, 7 октября								
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников							
10 ⁰⁰	Зал Б-21 Председатель: Максимов А.Л.							
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-3	Нифантьев И.Э.						
10 ⁴⁵ -11 ³⁰	П-4	Куликова М.В.						
11 ³⁰ -11 ⁵⁰	Кофе-брейк							
11 ⁵⁰	Зал Б-21 Председатель: Бухтияров В.И.							
11 ⁵⁰ -12 ²⁰	К-4	Казаков М.О.						
12 ²⁰ -12 ⁵⁰	К-5	Семибратченко А.В.						
12 ⁵⁰ -13 ²⁰	К-6	Капустин В.М.						
13 ²⁰ -13 ⁵⁰	К-7	Аксенов А.В.						
13 ⁵⁰ -15 ⁰⁰	Перерыв							
I СЕКЦИЯ НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕФТЕХИМИИ Зал Б-21 Председатель: Казаков М.О.			II СЕКЦИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ И Аудитория А-34 Председатель: Яковлев В.А.			МОЛОДЕЖНАЯ СЕКЦИЯ Аудитория А-21 Председатель: Иванцов М.И.		
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-8	Герзелиев И.М.	15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-9	Мордкович В.З.	15 ⁰⁰ -15 ¹⁵	У-М-1	Сотникова А.Е.
						15 ¹⁵ -15 ³⁰	У-М-2	Фролова У.А.
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-І-1	Репетов В.Н.	15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-ІІ-1	Бухтиярова Г.А.	15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-М-3	Чемес А.А.
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-І-2	Юлдашева Е.М.	15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-ІІ-2	Соколовский П.В.	15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-М-4	Степанов Е.Д.
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-І-3	Фролов А.С.	16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-ІІ-3	Синева Л.В.	16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-М-5	Крестьянинова В.С.
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-І-4	Ершов М.А.	16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-ІІ-4	Черепанова А.Д.	16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-М-6	Байв Е.И.

16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк							
III СЕКЦИЯ ГАЗОХИМИЯ, УТИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА <i>Зал Б-21</i> <u>Председатель: Куликова М.В.</u>			IV СЕКЦИЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ, ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ <i>Аудитория А-34</i> <u>Председатели: Якубов М.Р.</u>			МОЛОДЕЖНАЯ СЕКЦИЯ <i>Аудитория А-21</i> <u>Председатели: Ершов М.А.</u>		
16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-10	Кузнецов Н.Ю.	16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-11	Варфоломеев М.А.	16 ⁵⁰ -17 ⁰⁵	У-М-7	Манжиков М.А.
						17 ⁰⁵ -17 ²⁰	У-М-8	Садыкова Д.А.
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-III-1	Долуда В.Ю.	17 ²⁰ -17 ³⁵	У-IV-1	Khelkhal М.А.	17 ²⁰ -17 ³⁵	У-М-9	Климовский В.А.
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-III-2	Иванцов М.И.	17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-IV-2	Корнеев Д.С.	17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-М-10	Дубиняк А.М.
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-III-3	Дементьева О.С.	17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-IV-3	Вутолкина А.В.	17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-М-11	Зацепина Л.Д.
18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-III-4	Локтева Е.С.	18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-IV-4	Tirado А.С.	18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-М-12	Лымарь Д.А.
18 ²⁰ -18 ³⁵	У-III-5	Кузьмин А.Е.	18 ²⁰ -18 ³⁵	У-IV-5	Джабаров Э.Г.	18 ²⁰ -18 ³⁵	У-М-13	Грабчак А.А.
18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-III-6	Бурмистрова Д.А.	18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-IV-6	Гончаров А.В.	18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-М-14	Степанянц В.Р.
18 ⁵⁰ -19 ²⁰	СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ II СЕКЦИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЕ И ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ III СЕКЦИЯ ГАЗОХИМИЯ, УТИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА							

Среда, 8 октября		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников	
10 ⁰⁰	Зал Б-21 Председатель: Максимов А.Л.	
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-5	Носков А.С.
10 ⁴⁵ -11 ³⁰	П-6	Агабеков В.Е.
11 ³⁰ -11 ⁵⁰	Кофе-брейк	
11 ⁵⁰	Зал Б-21 Председатели: Капустин В.М.	
11 ⁵⁰ -12 ²⁰	К-12	Мацько М.А.
12 ²⁰ -12 ⁵⁰	К-13	Никитина В.А.
12 ⁵⁰ -13 ²⁰	К-14	Климов О.В.
13 ²⁰ -13 ⁵⁰	К-15	Кадиев Х.М.
13 ⁵⁰ -15 ⁰⁰	Перерыв	
15 ⁰⁰ -18 ³⁰	Экскурсия в Ессентуки	
18 ³⁰	Торжественный банкет (Ресторан «Парк Родник»)	

Четверг, 9 октября						
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников					
10 ⁰⁰	Зал Б-21 Председатели: Волков А.В.					
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-7	Караханов Э.А.				
10 ⁴⁵ -11 ³⁰	П-8	Кучин А.В.				
11 ³⁰ -11 ⁵⁰	Кофе-брейк					
11 ⁵⁰	Зал Б-21 Председатели: Куликов А.Б.					
11 ⁵⁰ -12 ²⁰	К-16	Стахеев А.Ю.				
12 ²⁰ -12 ⁵⁰	К-17	Ковлешенко А.В.				
12 ⁵⁰ -13 ²⁰	К-18	Волков А.В.				
13 ²⁰ -15 ⁰⁰	Перерыв					
I СЕКЦИЯ НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕФТЕХИМИИ Зал Б-21 Председатель: Локтев А.С.			IV СЕКЦИЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ, ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ Аудитория А-34 Председатель: Дементьев К.И.			КРУГЛЫЙ СТОЛ на тему «НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА И НЕФТЕХИМИЯ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ» Большой конференц-зал Председатель: Максимов А.Л.
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-19	Карпова Т.Р.	15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-20	Якубов М.Р.	
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-I-5	Григорьева Н.Г.	15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-IV-7	Грушевенко Е.А.	
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-I-6	Глотов А.П.	15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-IV-8	Докучаев И.С.	
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-I-7	Павлов В.С.	16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-IV-9	Felix G.	
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-I-8	Ненашева М.В.	16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-IV-10	Уразов Х.Х.	

16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк							
I СЕКЦИЯ НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕФТЕХИМИИ Зал Б-21 <u>Председатель: Глотов А.П.</u>			II СЕКЦИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ Аудитория А-34 <u>Председатель: Локтева Е.С.</u>			МОЛОДЕЖНАЯ СЕКЦИЯ Аудитория А-21 <u>Председатель: Дементьев К.И.</u>		
16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-21	Курганова Е.А.	16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-22	Кузнецов Б.Н.	16 ⁵⁰ -17 ⁰⁵	У-М-15	Куликова П.С.
						17 ⁰⁵ -17 ²⁰	У-М-16	Лисечко О.А.
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-I-9	Егазарьянц С.В.	17 ²⁰ -17 ³⁵	У-II-5	Яковенко Р.Е.	17 ²⁰ -17 ³⁵	У-М-17	Лобанов П.Д.
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-I-10	Пикалов И.С.	17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-II-6	Локтев А.С.	17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-М-18	Борисов А.В.
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-I-11	Миронов Н.А.	17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-II-7	Сидоренко А.Ю.	17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-М-19	Лежнин П.П.
18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-I-12	Темникова В.А.	18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-II-8	Кузнецов П.С.	18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-М-20	Близнецов И.В.
18 ²⁰ -18 ³⁵	У-I-13	Горбунов Д.Н.	18 ²⁰ -18 ³⁵	У-II-9	Матиева З.М.	18 ²⁰ -18 ³⁵	У-М-21	Лукашов М.О.
18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-I-14	Моронцев А.А.	18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-II-10	Магомедова М.В.	18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-М-22	Мухтарова М
18 ⁵⁰ -19 ²⁰	СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ I СЕКЦИЯ НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕФТЕХИМИИ IV СЕКЦИЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ, ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ V СЕКЦИЯ ХИМИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК							

Пятница, 10 октября								
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников							
10 ⁰⁰	Зал Б-21 Председатели: Кучин А.В.							
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-9	Яковлев В.А.						
10 ⁴⁵ -11 ¹⁵	К-23	Синев М.Ю.						
11 ¹⁵ -11 ⁴⁵	К-24	Хаширова С.Ю.						
11 ⁴⁵ -12 ⁰⁵	Кофе-брейк							
12 ⁰⁵	Зал Б-21 Председатель: Бермешев М.В.							
12 ⁰⁵ -12 ³⁵	К-25	Лавренов А.В.						
12 ³⁵ -13 ⁰⁵	К-26	Арутюнов В.С.						
13 ⁰⁵ -13 ³⁵	К-27	Кучин А.В.						
13 ³⁵ -15 ⁰⁰	Перерыв							
II СЕКЦИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЕ И ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ Аудитория А-34 Председатель: Арутюнов В.С.			III СЕКЦИЯ ГАЗОХИМИЯ, УТИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА Зал Б-21 Председатель: Седов И.В.			IV СЕКЦИЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ, ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ Аудитория А-21 Председатели: Лавренов А.В.		
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-28	Таран О.П.	15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-29	Бермешев М.В.	15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-30	Дементьев К.И.
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-II-11	Афокин М.И.	15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-III-7	Каплин И.Ю.	15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-IV-11	Голубева М.А.
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-II-12	Степачёва А.А.	15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-III-8	Голубев К.Б.	15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-IV-12	Al-Muntaser А.А.
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-II-13	Жукова А.И.	16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-III-9	Макарян И.А.	16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-IV-13	Богомолова Т.С.
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-II-14	Чернышева А.В.	16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-III-10	Ежова Н.Н.	16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-IV-14	Константинов Г.И.

16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк							
III СЕКЦИЯ ГАЗОХИМИЯ, УТИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА <i>Зал Б-21</i> <i>Председатель: Синев М.Ю.</i>			I СЕКЦИЯ НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕФТЕХИМИИ <i>Аудитория А-21</i> <i>Председатель: Дементьев К.И.</i>			V СЕКЦИЯ ХИМИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК <i>Аудитория А-34</i> <i>Председатель: Лядов А.С.</i>		
16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-31	Снытников П.В.	16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-32	Алентьев А.Ю.	16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-33	Лядов А.С.
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-III-11	<i>Самохин П.В.</i>	17 ²⁰ -17 ³⁵	У-I-15	<i>Файнгольд Е.Е.</i>	17 ²⁰ -17 ³⁵	У-V-1	<i>Кочубеев А.А.</i>
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-III-12	<i>Голубев О.В.</i>	17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-I-16	<i>Бикбаева В.Р.</i>	17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-V-2	<i>Карчевская О.Г.</i>
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-III-14	<i>Смирнова Е.М.</i>	17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-I-17	<i>Фадина Н.С.</i>	17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-V-3	<i>Сотников А.В.</i>
						18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-V-4	<i>Чичева Д.С.</i>
18 ²⁰ -18 ⁴⁰	Заккрытие конференции (Зал Б-21)							

ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

Понедельник, 6 октября		
12 ⁰⁰ -15 ⁰⁰	Регистрация участников	
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Зал Б-21 <u>Председатели:</u> академик РАН Максимов А.Л. (ИНХС РАН), академик РАН Бухтияров В.И. (ФИЦ ИК СО РАН), академик РАН Терентьев А.О. (ИОХ РАН) Открытие конференции. Приветственное слово Максимова А.Л. (ИНХС РАН)	
15 ³⁰ -16 ¹⁵	П-1	Use of kinetic and reactor modeling for scaling-up of process technologies <u>Ancheyta Juarez Jorge</u> <i>Nacional Politechnic Institute of Mexico, Kazan Federal University</i>
16 ¹⁵ -17 ⁰⁰	П-2	Органические пероксиды: синтез и применение <u>Терентьев Александр Олегович</u> <i>ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН</i>
КЛЮЧЕВАЯ СЕССИЯ Зал Б-21 <u>Председатель:</u> академик РАН Максимов А.Л. (ИНХС РАН)		
17 ⁰⁰ -17 ³⁰	К-1	Исследовательские возможности экспериментальных станций первой очереди ЦКП «СКИФ» для изучения каталитических систем <u>Бухтияров Валерий Иванович</u> <i>ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН</i>
17 ³⁰ -18 ⁰⁰	К-2	Некоторые проблемы взаимодействия отраслевой и академической науки <u>Верисокин Александр Евгеньевич</u> <i>СКФУ</i>
18 ⁰⁰ -18 ³⁰	К-3	Полимеризационные поликарбонаты: утилизация CO ₂ , химический рециклинг и биоразложение <u>Черникова Елена Вячеславовна</u> ^{1,2} , Асаченко А.Ф. ^{1,2} , Белецкая И.П. ^{1,2} ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
18 ³⁰	Приветственный фуршет	

Вторник, 7 октября		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников	
ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Зал Б-21 Председатель: академик РАН Максимов А.Л. (ИНХС РАН)		
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-3	Мультистадийный каталитический синтез востребованных липофильных продуктов исходя из нефтехимического и возобновляемого сырья <u>Нифантьев Илья Эдуардович</u> , ^{1,2} , Виноградов А.А. ¹ , Виноградов А.А. ¹ ¹ ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ² МГУ им. М.В. Ломоносова
10 ⁴⁵ -11 ³⁰	П-4	Интеграция принципов зеленой химии в процессы переработки углеродсодержащего сырья: опыт ИНХС РАН <u>Куликова Майя Валерьевна</u> , Максимов А.Л. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
11 ³⁰ -11 ⁵⁰	Кофе-брейк	
КЛЮЧЕВАЯ СЕССИЯ Зал Б-21 Председатель: академик РАН Бухтияров В.И. (ФИЦ ИК СО РАН)		
11 ⁵⁰ -12 ²⁰	К-4	Катализаторы и процессы гидрокрекинга вакуумных дистиллятов: настоящее и будущее <u>Казаков Максим Олегович</u> ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН
12 ²⁰ -12 ⁵⁰	К-5	КНТ Групп: успехи импортозамещения катализаторов нефтепереработки и актуальные проблемы <u>Семибратченко Александр Викторович</u> ООО «КНТ Групп»
12 ⁵⁰ -13 ²⁰	К-6	Проблемы развития процессов двойного назначения: для топлива и нефтехимии в России <u>Капустин Владимир Михайлович</u> РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
13 ²⁰ -13 ⁵⁰	К-7	Электрофильная активация нитросоединений — эффективный путь к практически значимым веществам <u>Аксёнов Александр Викторович</u> СКФУ
13 ⁵⁰ -15 ⁰⁰	Перерыв	

Вторник, 7 октября		
I СЕКЦИЯ НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕФТЕХИМИИ Зал Б-21 Председатель: к.х.н. Казаков М.О. (ФИЦ ИК СО РАН)		
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-8	Новые разработки ИНХС РАН в алкилировании бензола и изобутана олефинами <u>Герзелиев Ильяс Магомедович</u> , Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-I-1	Подходы к формированию химических кластеров на базе цифровых инструментов инжиниринга <u>Репетов Владимир Николаевич</u> , Корепанов С.А., Овчинников В.А. <i>ИЭС Инжиниринг и Консалтинг</i>
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-I-2	Производство этилбензола в ООО «Газпром нефтехим Салават» с использованием отечественного катализатора марки КТ-ГА-1 Алябьев А.С., Павлов М.Л., Басимова Р.А., <u>Юлдашева Елена Михайловна</u> , Муллабаев И.М. <i>ООО «Газпром нефтехим Салават», Научно-технический центр</i>
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-I-3	Совместный синтез алкилфенолов и алифатических кетонов <u>Фролов Александр Сергеевич</u> , Курганова Е.А., Кошель Г.Н. <i>ЯГТУ</i>
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-I-4	Актуальные проекты производства и применения присадок к моторным топливам <u>Ершов Михаил Александрович</u> , Капустин В.М., Савеленко В.Д. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i>
16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк	

Вторник, 7 октября		
II СЕКЦИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЕ И ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ Аудитория А-34 Председатель: д.х.н. Яковлев В.А. (ФИЦ ИК СО РАН)		
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-9	Переработка свалочного газа в жидкие экологичные топлива Мордкович Владимир Зальманович¹ , Ермолаев И.С. ² , Синева Л.В. ¹ ¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ, ² ООО ИНФРА
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-I-1	Использование медьсодержащих катализаторов в реакции восстановительной этерификации фурфурола Бухтиярова Галина Александровна , Утьева С.О., Данилова И.Г., Яшник С.А., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Бухтиярова М.В., Нуждин А.Л. ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-I-2	Каталитический пиролиз скорлупы ореха макадамии в присутствии оксидов Fe, Co, Ni Соколовский Павел Викторович , Власова Е.А., Медведев А. А., Грейш А.А. ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-I-3	Роль развитой системы транспортных пор в получении твердых парафинов синтезом Фишера–Тропша Синева Лилия Вадимовна , Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Галкин А.С., Урванов С.А., Мордкович В.З. НИЦ Курчатовский институт — ТИСНУМ
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-I-4	Синтез оксиметиленовых эфиров с различными концевыми группами Черепанова Анна Дмитриевна , Дементьев К.И., Лядов А.С., Храпов А.Г., Максимов А.Л. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк	

Вторник, 7 октября МОЛОДЕЖНАЯ СЕКЦИЯ Аудитория А-21 Председатель: к.х.н. Иванцов М.И. (ИНХС РАН)		
15 ⁰⁰ -15 ¹⁵	У-М-1	Получение водорода разложением метана в присутствии композитных Ni-содержащих катализаторов <u>Сотникова Анастасия Евгеньевна</u> , Любавина В.В., Иванцов М.И. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
15 ¹⁵ -15 ³⁰	У-М-2	Получение ценных продуктов при термическом крекинге смеси пластиковых отходов <u>Фролова Ульяна Александровна</u> , Свириденко Н.Н. <i>ИХН СО РАН</i>
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-М-3	Селективный синтез длинноцепочечных углеводородов C ₁₉₊ на Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂ катализаторах: влияние способов восстановления кобальта <u>Чемес Анастасия Александровна</u> , Загородских М.С., Яковенко Р.Е. <i>ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова</i>
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-М-4	Получение и оценка свойств образцов дизельного топлива, содержащих эфиры жирных кислот таллового масла <u>Степанов Елисей Дмитриевич</u> , Буров Е.А. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i>
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-М-5	Изучение влияния различных гетероатомов на гидроочистку термолизного масла <u>Крестьянинова Валерия Сергеевна</u> ^{1,2} , Сайко А.В. ^{1,2} , Богомоллова Т.С. ¹ , Надеина К.А. ¹ , Климов О.В. ¹ , Носков А.С. ¹ ¹ ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, ² НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-М-6	Аэробное жидкофазное окисление <i>пара-трет</i> -бутил-втор-бутилбензола и <i>пара-трет</i> -бутилциклогексил-бензола, катализируемое N-гидроксифталимидом <u>Баёв Егор Игоревич</u> , Курганова Е.А., Калачев И.С. <i>ЯГТУ</i>
16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк	

Вторник, 7 октября		
III СЕКЦИЯ ГАЗОХИМИЯ, УТИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА Зал Б-21 Председатель: д.х.н. Куликова М.В. (ИНХС РАН)		
16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-10	Разработка гомогенного карбоксилирование фенолятов по реакции Кольбе-Шмитта Кузнецов Николай Юрьевич , Мерзляков Д.А., Алексеев М.С., Максимов А.Л., Белецкая И.П. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-III-1	Трансформация диоксида углерода в производные формальдегида с использованием биметаллических катализаторов Курагин А.А., Цветков Д.Ю., Маркова М.Е., Бахвалова Е.С., Сидоров А.И., Лакина Н.В., Сульман М.Г., Степачёва А.А., Долуда Валентин Юрьевич <i>ТвГТУ</i>
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-III-2	Формирование каталитически активных материалов для процессов зеленой химии Иванцов Михаил Иванович , Куликова М.В. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-III-3	Одностадийное превращение диоксида углерода в углеводороды и органические соединения с различными функциональными группами Дементьева Оксана Сергеевна ¹ , Титова А.Л. ² ¹ <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва,</i> ² <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i>
18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-III-4	Влияние способа введения Ni на каталитические свойства Ni/(CeO ₂ -SnO ₂) в углекислотной конверсии метана Локтева Екатерина Сергеевна , Каплин И.Ю., Зорина А.А., Маслаков К.И., Исайкина О.Я., Голубина Е.В. <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>
18 ²⁰ -18 ³⁵	У-III-5	Кинетические особенности наноразмерных суспендированных Fe-содержащих катализаторов синтеза Фишера–Тропша Кузьмин Алексей Евгеньевич , Морозова Я.В., Сви́дерский С.А., Куликова М.В.

		<i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-III-6	Утилизация сероводорода и низкомолекулярных тиолов в пирокатехин-тиоэфиры и сульфоксиды <u>Бурмистрова Дарья Александровна</u> ¹ , Тишков А.А. ¹ , Берборова Н.Т. ¹ , Смолянинов И.В. ^{1,2} ¹ АГТУ, ² ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

Вторник, 7 октября		
IV СЕКЦИЯ		
ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ, ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ		
Аудитория А-34		
Председатель: д.х.н. Якубов М.Р. (ИОФХ КазНЦ РАН)		
16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-11	Исследования внутрипластового горения для увеличения нефтеотдачи и внутрипластовой генерации водорода при разработке месторождений тяжелой нефти Варфоломеев Михаил Алексеевич , Халилов А.Р., Садиков К.Г., Емельянов Д.А., Минханов И.Ф. <i>КФУ</i>
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-IV-1	Enhancement of heavy oil in-situ combustion using sustainable iron bio-ligated catalysts: a comparative kinetic and thermodynamic study Khelkhal Mohammed Amin , Eskin A.A., Vakhin A.V. <i>КФУ</i>
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-IV-2	Закономерности изменения состава и коллоидной стабильности гудрона по реакции Фриделя-Крафтса в присутствии фталевого ангидрида Корнеев Дмитрий Сергеевич , Осницкий Е.М., Белоус Д.Е., Клименко Л.С. <i>ЮГУ</i>
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-IV-3	Гидропревращение компонентов тяжелых нефтяных фракций в составе модельного сырья в условиях реакции водяного газа с использованием дисперсных Ni-Мо сульфидных катализаторов Вутолкина Анна Викторовна ¹ , Мустакимова Е.А. ¹ , Караханов Э.А. ¹ , Максимов А.Л. ² ¹ <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i> , ² <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-IV-4	Kinetic modeling and analysis of aquathermolysis of heavy crude oil Tirado Alexis Cota ^{1,2} , Félix G. ^{1,2} , Varfolomeev A.M. ¹ and Ancheyta J. ^{1,3} ¹ <i>КФУ</i> , ² <i>Tecnológico Nacional de México/IT de Los Mochis</i> , ³ <i>E.S.I.Q.I.E, Instituto Politécnico Nacional</i>
18 ²⁰ -18 ³⁵	У-IV-5	Использование фосфидных катализаторов в реакциях гидрооблагораживания двухкомпонентных систем Джабаров Эдуард Геннадьевич , Петрухина Н.Н. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>

18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-IV-6	Закономерности изменения состава дистилятных фракций продуктов крекинга высокосернистых нефтяных остатков <u>Гончаров Алексей Викторович</u>, Кривцов Е.Б. <i>ИХН СО РАН</i>

Вторник, 7 октября МОЛОДЕЖНАЯ СЕКЦИЯ Аудитория А-21 Председатель: д.т.н. Ершов М.А. РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина		
16 ⁵⁰ -17 ⁰⁵	У-М-7	Получение бионефти терморастворением биоуглей, синтезированных гидротермальной карбонизацией целлюлозы <u>Манжиков Марк Александрович</u> , Иванцов М.И., Крылова А.Ю., Куликова М.В. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
17 ⁰⁵ -17 ²⁰	У-М-8	Синтез полинорборненов с триэтиленгликолевыми фрагментами для мембранного газоразделения <u>Садыкова Диана Амировна</u> ^{1,2} , Алентьев Д.А. ^{1,2} , Никифоров Р.Ю. ¹ , Бермешев М.В. ¹ , Алентьев А.Ю. ^{1,2} ¹ ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ² НИУ ВШЭ
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-М-9	Ru-содержащие катализаторы на основе микромезопористых цеолитов структурного типа MFI для гидродеоксигенации компонентов бионефти <u>Климовский Владимир Алексеевич</u> , Засыпалов Г.О., Николаенко О.А., Глотов А.П., Винокуров В.А. РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-М-10	Гидрирование модельной смеси, содержащей соединения лигноцеллюлозной бионефти на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов <u>Дубиняк Андрей Максимович</u> , Егазьянц С.В. МГУ им. М.В. Ломоносова
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-М-11	Синтез иерархического SAPO-31 на основе галлуазита и его применение в гидроизодепарафинизации дизельной фракции <u>Зацепина Любовь Дмитриевна</u> , Рубцова М.И., Николаенко О.А., Глотов А.П., Винокуров В.А. РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-М-12	Перспективные технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводородсодержащих компонентов <u>Лымарь Даниил Алексеевич</u> , Капустин В.М., Панин М.И. РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

18 ²⁰ -18 ³⁵	У-М-13	Влияние природы носителя на свойства железно-кобальтовых катализаторов в синтезе Кёльбеля-Энгельгардта <u>Грабчак Алена Андреевна</u>, Свидерский С.А., Куликова М.В. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-М-14	Исследование депрессорных свойств гидрированных сополимеров циклооктена и ацетоксициклооктена, полученных по схеме метатезисной сополимеризации <u>Степанянц Всеволод Романович</u>¹, Моронцев А.А.¹, Бермешев М.В.^{1,2} ¹<i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН,</i> ²<i>ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН</i>

Вторник, 7 октября	
18 ⁵⁰ -19 ²⁰	СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ
II СЕКЦИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЕ И ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ	
С-II-1	Распределение продуктов превращения метанола и диметилового эфира в низшие олефины в различных реакционных средах Колесникова Екатерина Евгеньевна , Батова Т.И., Арапова О.В., Колесниченко Н.В. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
С-II-2	Конденсация циклогексанона и 2-метилфурана и гидрирование продуктов конденсации на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов Куликов Леонид Андреевич , Лян Ш. <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>
С-II-3	Углекислотная конверсия этанола и изобутанола: новые катализаторы на основе гидроксосолей магния, алюминия, никеля и кобальта Чибрикова Д.А., Локтев Алексей Сергеевич , Дедов А.Г. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
С-II-4	Конверсия рапсового масла, катализируемая наноразмерным цеолитом ZSM-5 Вагапова М.Н. ^{1,2} , Локтев Алексей Сергеевич ^{1,2} , Дедов А.Г. ^{1,2} ¹ <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i> , ² <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i>
С-II-5	Синтез низших олефинов из диметилового эфира в присутствии Rh-Mg/HZSM-5: роль Rh как модификатора Обухова Татьяна Константиновна , Батова Т.И., Колесниченко Н.В. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
С-II-6	Получение олефинов каталитической конверсией <i>n</i> -бутанола Пономарева Софья Дмитриевна , Егорова Е.В. <i>«МИРЭА — РТУ», ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва</i>
С-II-7	Стабилизация продуктов гидрокрекинга и SAF компонентов авиационных и ракетных топлив, полученных при переработке таллового масла Порсин Александр Андреевич , Томин В.П., Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
С-II-8	Алкилирование продуктов переработки лигнинсодержащего сырья в присутствии пористых алюмосиликатов и мезопористого ZrO ₂ , модифицированного SiO ₂ и (SO ₄) ²⁻ Ролдугина Екатерина Алексеевна <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>

С-П-9	Получение нафтенового носителя водорода из смоляных кислот канифоли Султанова Мадина Утимуратовна , Самойлов В.О., Мордовин Н.А., Борисов Р.С., Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
С-П-10	Каталитическая конверсия н-бутилового и изобутилового спирта с получением кислородсодержащих соединений Федорова Александра Антоновна ^{1,2} , Егорова Е.В. ^{1,2} ¹ «МИРЭА — РТУ», ИТХТ им. М.В. Ломоносова, ² ООО «ЗН НТЦ»

Вторник, 7 октября	
18 ⁵⁰ -19 ²⁰	СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ
III СЕКЦИЯ ГАЗОХИМИЯ, УТИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА	
С-III-1	Снижение температуры самовоспламенения метана в статическом электрическом поле Арутюнов Артем Владимирович^{1,2,3}, Трошин К.Я.¹, Захаров А.А.¹, Беляев А.А.¹, Максимова Д.В.², Арутюнов В.С.^{1,2} ¹ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ²РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ³Shenzhen MSU-BIT University
С-III-2	Роль пространственного расположения одноатомных родиевых центров в цеолите типа MFI в окислительном карбонилировании метана в уксусную кислоту Батова Татьяна Игоревна, Обухова Т.К., Колесниченко Н.В. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
С-III-3	Влияние природы сырья и температуры синтеза на сорбционные свойства активированных гидроуглей для улавливания CO₂ Грабчак Алена Андреевна¹, Жаркова С.А.², Грушевенко Е.А.¹, Куликова М.В.¹, Баженов С.Д.¹ ¹ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ²"МИРЭА - РТУ"
С-III-4	Математическое моделирование одностадийного процесса получения жидких углеводородов из углекислого газа Закиров Клим Евгеньевич, Старожицкая А.В., Магомедова М.В., Дементьева О.С. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
С-III-5	Низкотемпературное гидрирование CO₂ в присутствии родиевых комплексов Колесниченко Наталия Васильевна, Ежова Н.Н., Максимов А.Л. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
С-III-6	Синтез и исследование К-промотированных перовскитоподобных GFC катализаторов для реакций с участием оксидов углерода Лазаренко Алиса Сергеевна, Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г. РУДН им. Патриса Лумумбы
С-III-7	Получение водорода каталитическим разложением метана в присутствии катализаторов на основе биоуглей Любавина Валерия Вячеславовна, Сотникова А.Е., Иванцов М.И. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН

С-III-8	Гидрирование CO_2 в растворах абсорбентов с использованием катализаторов на основе пористых ароматических каркасов <u>Макеева Дарья Андреевна</u>^{1,2}, Куликов Л.А.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹ ¹МГУ им. М.В. Ломоносова, ²ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
С-III-9	Исследование адсорбции метана на активированных углях <u>Максимчук Максим Эдуардович</u>^{1,2}, Кнерельман Е.И.¹, Фокин И.Г.¹, Седов И.В.¹ ¹ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ²МГУ им. М.В. Ломоносова
С-III-10	Низкотемпературная окислительная конверсия метана в C_2-углеводороды в присутствии одноатомного родиевого катализатора <u>Панин Александр Алексеевич</u>, Обухова Т.К., Колесниченко Н.В. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
С-III-11	Плазменный пиролиз метана для получения ацетилена с использованием электродугового плазмотрона мегаваттной мощности Кошляков В.В.¹, <u>Ребров Сергей Григорьевич</u>¹, Голиков А.Н.¹, Рябченко П.В.², Лощев А.Е.², Чумаченко М.А.² ¹АО ГНЦ «Центр Келдыша», ²ООО «Иркутская нефтяная компания»
С-III-12	Исследование газофазного пиролиза этана в присутствии CO_2 <u>Семенцова Лариса Анатольевна</u>, Дорофеева Т.А., Чижов П.Е., Л. П. Диденко, Фокин И.Г., Седов И.В. ФИЦ ПХФ и МХ РАН
С-III-13	Одностадийное гидрирование CO_2 с регулированием состава жидких углеводородов <u>Снатенкова Юлия Михайловна</u>, Матиева З.М., Колесниченко Н.В., Дементьев К.И. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
С-III-14	Каталитическая углекислотная конверсия растительной биомассы для получения монооксида углерода Бельдова Д.А.^{1,2}, Медведев А.А.^{1,2}, <u>Соколовский Павел Викторович</u>¹, Кустов А.Л.^{1,2} ¹ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ²МГУ им. М.В. Ломоносова
С-III-15	Исследование кислотности катализаторов синтеза Фишера-Тропша на базе алюмосиликатов <u>Соломоник Игорь Григорьевич</u>, Мордкович В.З. НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ

С-III-16	Вовлечение диоксида углерода в переработку глицерина с целью получения синтез-газа <u>Сыхраннова Мария Владимировна</u>, Фионов Ю.А., Хайбуллин С.В., Жукова А.И. <i>РУДН им. Патриса Лумумбы</i>
С-III-17	Зависимость физико-химических свойств углеродного наноматериала от технологических параметров каталитического разложения метана <u>Чудакова Мария Владимировна</u>, Андреев Д.С., Коровченко П.А. <i>Центр промышленных инноваций «Газпром нефти»</i>
С-III-18	Гидрирование CO_2 в легкие олефины в присутствии перовскитоподобных сложных оксидов Никонов Р.А., Бородина Е.М., Ахмина П.В., Скворцова Л.Г., Крючкова Т.А., <u>Шешко Татьяна Федоровна</u>, Чередниченко А.Г. <i>РУДН им. Патриса Лумумбы</i>
С-III-19	Одностадийное получение низших олефинов из CO и H_2 на оксидно-цеолитных катализаторах <u>Яшина Ольга Владимировна</u>, Колесникова Е.Е., Колесниченко Н.В. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>

Среда, 8 октября		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников	
ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Зал Б-21 Председатель: академик РАН Максимов А.Л. (ИНХС РАН)		
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-5	Математическое моделирование каталитических реакторов нефтепереработки и нефтехимии <u>Носков Александр Степанович</u> ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН
10 ⁴⁵ -11 ³⁰	П-6	Новые каталитические системы реакций конденсации и изомеризации монотерпеновых соединений <u>Агабеков Владимир Енокович</u> , Сидоренко А.Ю. ИХНМ НАН Беларуси
11 ³⁰ -11 ⁵⁰	Кофе-брейк	
КЛЮЧЕВАЯ СЕССИЯ Зал Б-21 Председатель: д.т.н. Капустин В.М. (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)		
11 ⁵⁰ -12 ²⁰	К-12	Современные тенденции в разработке катализаторов полимеризации олефинов <u>Мацько Михаил Александрович</u> ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН
12 ²⁰ -12 ⁵⁰	К-13	Селективное электровосстановление углекислого газа на высокодисперсных электроосажденных катализаторах на основе сплавов меди, цинка и олова <u>Никитина Виктория Андреевна</u> , Пугач М.А., Файзуллин Р.З Центр энергетических технологий, Сколтех
12 ⁵⁰ -13 ²⁰	К-14	Разработка, первая промышленная реализация и дальнейшее совершенствование отечественного катализатора вакуумного дегидрирования бутана <u>Климов Олег Владимирович</u> , Ватутина Ю.В. ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН
13 ²⁰ -13 ⁵⁰	К-15	Совместная переработка углеродсодержащих отходов: Синергический подход к решению проблемы утилизации отходов и созданию ценных вторичных ресурсов <u>Кадиев Хусаин Магамедович</u> ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
13 ⁵⁰ -15 ⁰⁰	Перерыв	
15 ⁰⁰ -18 ³⁰	Экскурсия в Эссентуки	
18 ³⁰	Торжественный банкет (Ресторан «Парк Родник»)	

Четверг, 9 октября		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников	
ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Зал Б-21 Председатель: д.х.н. Волков А.В. (ИНХС РАН)		
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-7	Переработка бионефти в компоненты топлив: основы, проблемы, перспективы <u>Караханов Эдуард Аветисович</u> , Куликов Л.А. <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>
10 ⁴⁵ -11 ³⁰	П-8	Фенольные антиоксиданты — синтез и применение <u>Кучин Александр Васильевич</u> ^{1,2} , Чукичева И.Ю. ² , Лядов А.С. ¹ ¹ <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН,</i> ² <i>Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН</i>
11 ³⁰ -11 ⁵⁰	Кофе-брейк	
КЛЮЧЕВАЯ СЕССИЯ Зал Б-21 Председатель: к.х.н. Куликов А.Б. (ИНХС РАН)		
11 ⁵⁰ -12 ²⁰	К-16	Одноатомные" катализаторы Pd-M (M = Cu, Ag, Au) селективного гидрирования ацетилена в пиролизном этилене: от "хвостового" гидрирования к "фронтальному» <u>Стахеев Александр Юрьевич</u> <i>ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН</i>
12 ²⁰ -12 ⁵⁰	К-17	Специфика выбора новых для рынка РФ марок катализаторов аммиачной цепочки <u>Ковлешенко Александр Владимирович</u> <i>ООО «Протех Лаб»</i>
12 ⁵⁰ -13 ²⁰	К-18	Баромембранное разделение вязких углеводородных сред <u>Волков Алексей Владимирович</u> , Юшкин А.А., Маркелов А.В., Небеская А.П., Балынин А.В., Лядов А.С., Грушевенко Е.А., Волков В.В. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
13 ²⁰ -15 ⁰⁰	Перерыв	

Четверг, 9 октября		
I СЕКЦИЯ НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕФТЕХИМИИ Зал Б-21 Председатель: д.х.н. Локтев А.С. (ИНХС РАН)		
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-19	Опыт разработки молибденсодержащих катализаторов взаимных превращений легких алкенов Карпова Татьяна Равильевна , Лавренов А.В., Моисеенко М.А., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И. <i>ЦНХТ ИК СО РАН</i>
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-I-5	Гранулированные иерархические цеолиты различного структурного типа в ароматизации изофорона Григорьева Нелля Геннадьевна , Кирсанов В.Ю., Бубеннов С.В., Кутепов Б.И. <i>ИНК УФИЦ РАН</i>
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-I-6	Катализаторы на основе природных и синтетических структурированных алюмосиликатов для гидроизомеризации/селективного гидрокрекинга <i>n</i> -гексадекана Глотов Александр Павлович , Засыпалов Г.О., Абрамов Е.С., Рубцова М.И., Пимерзин А.А. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i>
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-I-7	Применение кинетического контроля кристаллизации цеолита MF1 для повышения эффективности катализатора нефтехимических процессов Павлов Владимир Сергеевич ^{1,2} , Брутер Д.В. ^{1,2} , Попов А.Г. ¹ , Ефимов А.В. ¹ , Жолобенко В.Л. ¹ , Иванова И.И. ^{1,2} ¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ² ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-I-8	Новые нанесенные Rh/N катализаторы для восстановительного гидроформилирования непредельных соединений Ненашева Мария Владимировна , Ван Ханлинь, Горбунов Д.Н. <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>
16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк	

Четверг, 9 октября		
IV СЕКЦИЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ, ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ <i>Аудитория А-34</i> <u>Председатели: к.х.н. Дементьев К.И. (ИНХС РАН)</u>		
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-20	Состав остаточного продукта комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона в суспензионной фазе <u>Якубов Махмут Ренатович</u>¹, Идрисов М.Р.², Храмов А.А.², Сафин Д.Х.³ ¹ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, ²АО «ТАИФ-НК», ³АО «ТАИФ»,
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-IV-7	Полисилоксановые мембраны из продуктов переработки полиолефинов для деазотизации природного газа <u>Грушевенко Евгения Александровна</u>, Атласов В.Р., Голубев Г.С. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-IV-8	Термический крекинг гудрона в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки и доноров водорода <u>Докучаев Игорь Станиславович</u>, Шарипова Э.Т., Ажищева О.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. <i>СамГТУ</i>
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-IV-9	Kinetics on the heavy oil upgrading under supercritical water <u>Jose Gulliermo Felix Lugo</u>^{1,2}, Djimasbe R.¹, Tirado A.^{1,2}, Varfolomeev M.A.¹, Ancheyta J.^{1,3} ¹КФУ, ²Tecnologico Nacional de Mexico/IT de Los Mochis, ³Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politecnico Nacional
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-IV-10	Акватермолиз тяжелой нефти в присутствии катализатора на основе соединений никеля <u>Уразов Хошим Хошимович</u>, Свириденко Н.Н., Свириденко Ю.А. <i>ИХН СО РАН</i>
16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк	

Четверг, 9 октября	
15 ⁰⁰ -16 ³⁰	КРУГЛЫЙ СТОЛ на тему «НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА И НЕФТЕХИМИЯ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ: ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ» <i>Большой конференц-зал</i> <u>Председатель: академик РАН Максимов А.Л. (ИНХС РАН)</u>
16 ³⁰ -16 ⁵⁰	<i>Кофе-брейк</i>

Четверг, 9 октября		
I СЕКЦИЯ НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕФТЕХИМИИ <i>Зал Б-21</i> Председатель: к.х.н. Глотов А.П. (РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина)		
16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-21	Перспективы применения N-гидроксифталиимидных катализаторов в переработке нефтехимического сырья <u>Курганова Екатерина Анатольевна</u> , Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А., Баёв Е.И. <i>ЯГТУ</i>
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-I-9	Хроматографическое определение группового и компонентного состава углеводородов нефтяных фракций и продуктов их переработки <u>Егазьянц Сергей Владимирович</u> <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-I-10	Опыт реализации наукоёмких технологических проектов в современных условиях <u>Пикалов Илья Сергеевич</u> <i>ООО «Нижегороднефтегазпроект»</i>
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-I-11	Хроматографический и кислотно-экстракционный способы получения чистых нефтяных порфиринов <u>Миронов Николай Александрович</u> , Милордов Д.В., Тазеев Д.И., Якубов М.Р. <i>ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН</i>
18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-I-12	Восстановительная регенерация цеолитного катализатора алкилирования изобутана бутиленами в PtLaHY-форме <u>Темникова Вера Александровна</u> , Герзелиев И.М., Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
18 ²⁰ -18 ³⁵	У-I-13	Карбонилирование, гидроформилирование и родственные реакции для получения промышленно значимых мономеров и ценных дифункциональных соединений Ненашева М.В., <u>Горбунов Дмитрий Николаевич</u> <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>

18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-I-14	Гидрированные метатезисные сополимеры циклооктена и эпоксициклооктена: синтез, структура, свойства <u>Моронцев Александр Алексеевич</u>¹, Романов А.Н.², Степанянц В.А.¹, Шандрюк Г.А.¹, Топчий М.А.¹, Асаченко А.Ф.¹, Бермешев М.В.¹ ¹ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ²МИРЭА — РТУ

Четверг, 9 октября		
II СЕКЦИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЕ И ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ Аудитория А-34 Председатель: д.х.н. Локтева Е.С. (МГУ им. М.В. Ломоносова)		
16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-22	Синтез и свойства пористых углеродных подложек на основе биоуглей из древесины и коры Кузнецов Борис Николаевич^{1,2} , Микова Н.М. ¹ , Агеев Я.И. ¹ , Иванов И.П. ¹ , Жижаев А.М. ¹ ¹ ИХХТ СО РАН, ² СФУ
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-II-5	Получение синтетического керосина из возобновляемого сырья Яковенко Роман Евгеньевич¹ , Аглиуллин М.Р. ² , Чемес А.А. ¹ , Антонов Д.В. ³ , Стрижак П.А. ³ ¹ ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова, ² ИНК УФИЦ РАН, ³ НИУ ТПУ
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-II-6	Каталитические материалы на основе гидроталькитоподобных гидроксидов Al, Mg, Ni: влияние содержания никеля на текстуру и результаты углекислотной конверсии метана в синтез-газ Дедов А.Г. ^{1,2} , Локтев Алексей Сергеевич^{1,2} , Садовников А.А. ¹ , Ермаков Е.В. ¹ ¹ ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-II-7	Каталитический синтез соединений с 3-оксабицикло-[3.3.1]нонановой структурой в присутствии функционализированных галлуазитовых нанотрубок Сидоренко Александр Юрьевич¹ , Ильина И.В. ² , Ли-Жуланов Н.С. ² , Патрушева О.С. ² , Волчо К.П. ² , Салахутдинов Н.Ф. ² , Агабеков В.Е. ¹ ¹ ИХНМ НАНБ, ² НИОХ им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-II-8	Влияние аминирования на термическую стабильность бионефти Кузнецов Петр Сергеевич , Калинина Н.А., Савельева Д.С., Дементьев К.И. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
18 ²⁰ -18 ³⁵	У-II-9	Получение компонентов реактивного топлива одностадийным гидрированием CO ₂ Матиева Зарета Муратовна , Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В., Дементьев К.И. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН

18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-II-10	Синтез и олигомеризация низших олефинов на цеолитах и алюминированных силикатах <u>Магомедова Мария Владимировна</u>, Галанова Е.Г., Давыдов И.А., Остроумова В.А., Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>

Четверг, 9 октября МОЛОДЕЖНАЯ СЕКЦИЯ <i>Аудитория А-21</i> <u>Председатель: к.х.н. Дементьев К.И. (ИНХС РАН)</u>		
16 ⁵⁰ -17 ⁰⁵	У-М-15	Кристаллизация SAPO-11 в парах воды: экологичный и эффективный способ создания катализаторов гидроизомеризации <i>n</i>-алканов <u>Куликова Полина Сергеевна</u>¹, Воробкало В.А.¹, Иванова И.И.^{1,2} ¹МГУ им. М.В. Ломоносова, ²ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
17 ⁰⁵ -17 ²⁰	У-М-16	Экологически чистое реактивное топливо на основе синтетических компонентов, полученных по технологии Фишера-Тропша <u>Лисечко Олеся Алексеевна</u>, Иванова Л.В. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i>
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-М-17	Термофотокаталитическая конверсия CO₂ в метиловый спирт <u>Лобанов Павел Дмитриевич</u>, Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-М-18	Влияние парциального давления CO и H₂ на показатели синтеза Фишера–Тропша в присутствии нанодисперсного Fe-содержащего катализатора <u>Борисов Антон Витальевич</u>, Морозова Я.В., Куликова М.В. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-М-19	Одностадийный синтез производных норборнена, содержащих два кремнийорганических заместителя <u>Лежнин Петр Павлович</u>¹, Бермешев М.В.^{1,2} ¹ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ²ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН
18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-М-20	Гидрирование диоксида углерода на металл-углеродных железных и железо-кобальтовых катализаторах <u>Близнецов Иван Викторович</u>, Иванцов М.И. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>

18 ²⁰ -18 ³⁵	У-М-21	Нанесенные хелатные комплексы железа на модифицированном аминспиртами носителе РАФ-30 для аэробного окисления серосодержащих соединений Есева Е.А., <u>Лукашов Максим Олегович</u>, Акопян А.В. <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>
18 ³⁵ -18 ⁵⁰	У-М-22	Гидропереработка низкомолекулярной лигниновой фракции бионефти с использованием <i>in situ</i> синтезированного оксида молибдена <u>Мухтарова Мариям</u>, Голубева М.А., Борисов Р.С., Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>

Четверг, 9 октября	
18 ⁵⁰ -19 ²⁰	СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ
I СЕКЦИЯ НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕФТЕХИМИИ	
С-I-1	Подбор эффективных адсорбентов для процесса осушки сжиженных продуктов пиролиза Алябьев А.С., Басимова Р.А., Павлов М.Л., <u>Аскарова Альбина Вильсуровна</u> , Евдокимов Е.Л. <i>ООО «Газпром нефтехим Салават», Научно-технический центр</i>
С-I-2	Селективный синтез легких олефинов из углеводородов дизельной фракции <u>Атласов Валентин Русланович</u> , Дементьев К.И. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
С-I-3	Применение новых полисилоксановых мембран для первапорационного разделения водно-фенольной смеси <u>Баженов Степан Дмитриевич</u> ¹ , Рохманка Т.Н. ¹ , Пак Д.Л. ¹ , Грушевенко Е.А. ¹ , Борисов И.Л. ^{1,2} <i>¹ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ²ФИЦ КазНИЦ РАН</i>
С-I-4	Получение кристаллических титаносиликатов TS-1 из аморфных прекурсоров <u>Бикбаева Вера Рафаэлевна</u> , Вакулин Е.В., Григорьева Н.Г. <i>ИНК УФИЦ РАН</i>
С-I-5	Алкилирование <i>o</i> -ксилола в среде синтез-газа в присутствии высокодисперсного MoS ₂ <u>Бойко Михаил Юрьевич</u> , Князева М.И., Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
С-I-6	Модифицированные иерархические цеолиты в реакции безводородного получения анилина <u>Бубеннов Сергей Владимирович</u> , Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. <i>ИНК УФИЦ РАН</i>
С-I-7	Олигомеризация смеси этилена и пропилена на катализаторе HZSM-5/Al ₂ O ₃ <u>Давыдов Илья Алексеевич</u> , Магомедова М.В., Остроумова В.А., Галанова Е.Г., Старожицкая А.В. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>

C-I-8	Гидрирование 5-ацил-1,3-диоксанов как новый способ получения циклических спиртов и их антикоррозионная активность Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Султанова Р.М., <u>Злотский Семен Соломонович</u> <i>УГНТУ</i>
C-I-9	Активность MgO-Pd катализаторов в реакции алкилирования толуола диметилкарбонатом <u>Крючков Михаил Дмитриевич</u>, Куликов Л.А., Караханов Э.А. <i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>
C-I-10	Влияние размола цеолита на его активность в каталитическом крекинге вакуумного дистиллята <u>Кузнецов Петр Сергеевич</u>, Малявин В.В., Дементьев К.И. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
C-I-11	Разработка биоморфного узла трубной обвязки с применением неизвлекаемой армирующей опалубки <u>Лещенко Дмитрий Владимирович</u>, Максимов Н.М., Тыщенко В.А., Трофимов Н.В., Федякин А.Г. <i>СамГТУ</i>
C-I-12	Активность титансодержащих катализаторов в гидроксировании фенолов <u>Наранов Евгений Русланович</u>, Садовников А.А., Рамазанов Д.Н., Остроумова В.А., Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
C-I-13	Гидрирование органических карбонатов с использованием палладиевых катализаторов на основе функционализированных пористых ароматических каркасов <u>Оськина Елизавета Дмитриевна</u>^{1,2}, Куликов Л.А.¹ ¹<i>МГУ им. М.В. Ломоносова</i>, ²<i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
C-I-14	Синтез и каталитические свойства эмбриональных частиц зародышей цеолитов ВЕТА <u>Остроумова Вера Александровна</u>, Северина В.А., Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
C-I-15	Гидроизомеризация <i>n</i>-гексадекана на Pt-содержащих бифункциональных катализаторах на основе цеолитов различного структурного типа <u>Серебренников Дмитрий Вениаминович</u>, Малунев А.И., Забиров А.Р., Хазипова А.Н., Зимина А.Д., Аглиуллин М.Р. <i>ИНК УФИЦ РАН</i>

C-I-16	Гидроизомеризация <i>n</i>-гексадекана на Pt-содержащих бифункциональных катализаторах на основе силикоалюмофосфатов SAPO-N <u>Серебренников Дмитрий Вениаминович</u>, Малунов А.И., Забиров А.Р., Хазипова А.Н., Зимина А.Д., Аглиуллин М.Р. <i>ИНК УФИЦ РАН,</i>

Четверг, 9 октября	
18 ⁵⁰ -19 ²⁰	СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ
IV СЕКЦИЯ	
ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ, ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ	
С-III-1	Совместная термокаталитическая переработка углеродсодержащих отходов с использованием наноразмерных катализаторов <u>Дандаев Асхаб Умалтович</u> , Висалиев М.Я., Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кубрин Н.А. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
С-III-2	Регенерация молибденсодержащего прекурсора катализатора гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья <u>Замаев Хадалбек Хизарович</u> , Висалиев М.Я., Кадиев Х.М. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
С-III-3	Жидкофазный гидрокрекинг вакуумного остатка дистилляции нефти в присутствии дисперсного дисульфида молибдена, промотированного никелем или кобальтом <u>Кубрин Никита Александрович</u> , Висалиев М.Я., Зекель Л.А., Кадиев Х.М. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
С-III-4	Оптимизация концентрации катализатора на основе железа для снижения вязкости и повышения эффективности облагораживания тяжелой нефти Хамиева А.Н., <u>Сувейд Мунир Абдо Мохаммед</u> , Аль-Мунтасер А.А., Аль Кайли А.М., Мухаматдинов И.И., Ситнов С.А., Джимасбе Р., Варфоломеев М.А. <i>КФУ</i>
С-III-5	Исследование влияния совместного крекинга гудрона и отходов полимерной промышленности <u>Тыщенко Владимир Александрович</u> , Докучаев И.С., Селянин А.Л., Ажищева О.С., Максимов Н.М. <i>СамГТУ,</i>

Четверг, 9 октября	
18 ⁵⁰ -19 ²⁰	СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ
V СЕКЦИЯ	
ХИМИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК	
C-V-1	Влияние композиции сополимера и условий синтеза на вязкостно-модифицирующие свойства акрилатных присадок <u>Игумнова Яна Алексеевна</u> , Краснова Е.Д. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина</i>
C-V-2	Применение новых карбо- и гетероциклических четвертичных аммонийных солей для снижения испаряемости бензинов <u>Кулешина Гузель Зульфатовна</u> , Султанова Р.М., Злотский С.С. <i>УГНТУ</i>
C-V-3	Получение и оценка эффективности присадок и добавок к дизельному топливу <u>Нелькенбаум Константин Савельевич</u> , Борисова Ю.Г., Баулин О.А. <i>УГНТУ</i>
C-V-4	Коллоидная стабильность уреатных пластичных смазок <u>Ярмуш Юлия Михайловна</u> , Кочубеев А.А., Лядов А.С. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>

Пятница, 10 октября		
9 ³⁰ -10 ⁰⁰	Регистрация участников	
ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ Зал Б-21 Председатель: академик РАН Кучин А.В. (ИНХС РАН)		
10 ⁰⁰ -10 ⁴⁵	П-9	Каталитические методы переработки растительной биомассы <u>Яковлев Вадим Анатольевич</u> ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН
10 ⁴⁵ -11 ¹⁵	К-23	Вода при высоких параметрах состояния: реагент, реакционная среда и катализатор процессов переработки органического сырья и синтеза сложных оксидов <u>Синев Михаил Юрьевич</u> ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН
11 ¹⁵ -11 ⁴⁵	К-24	Полимерные отходы как перспективное сырье для новых материалов <u>Хаширова Светлана Юрьевна</u> , Шахмурзова К.Т., Тлупов А.Ф., Афаунов Ш.А., Мусов Х.В. КБГУ им. Х.М. Бербекова
11 ⁴⁵ -12 ⁰⁵	Кофе-брейк	
КЛЮЧЕВАЯ СЕССИЯ Зал Б-21 Председатель: чл.-корр. РАН Бермешев М.В. (ИНХС РАН)		
12 ⁰⁵ -12 ³⁵	К-25	Специальные углеродные материалы. Потребности рынка и технологии производства <u>Лавренев Александр Валентинович</u> , Сырьева А.В., Резанов И.В., Пучков С.С. ЦНХТ ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН
12 ³⁵ -13 ⁰⁵	К-26	Особенности кинетики некаталитической конверсии легких углеводородов <u>Арутюнов Владимир Сергеевич</u> ^{1,2} , Савченко В.И. ² , Седов И.В. ² , Никитин А.В. ^{1,2} , Озерский А.В. ^{1,2} ¹ ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ² ФИЦ ПХФ и МХ РАН
13 ⁰⁵ -13 ³⁵	К-27	Алюминийорганический синтез: история и перспективы <u>Кучин А.В.</u> , Алентьев Д.А., Умудумов Д.Х. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
13 ³⁵ -15 ⁰⁰	Перерыв	

Пятница, 10 октября		
II СЕКЦИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЕ И ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ Аудитория А-34 Председатель: д.х.н. Арутюнов В.С. (ФИЦ ХФ РАН)		
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-28	Гидрирование модельных соединений лигнина в присутствии бифункциональных Ru, Pd, Ni-содержащих катализаторов на основе окисленного углеродного носителя Сибунит® Таран Оксана Павловна ^{1,2} , Барышников С.В. ¹ , Троцкий Ю.А. ¹ , Сычев В.В. ¹ , Мирошникова А.В. ¹ , Кузнецов Б.Н. ¹ ¹ ИТХТ СО РАН, ² ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-II-11	Конверсия дмэ в жидкие углеводороды на цеолитных катализаторах структуры MFI и MFI/MEL Афокин Михаил Иванович , Магомедова М.В., Цаплин Д.Е., Баженов С.Д. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-II-12	Каталитическая активность биметаллических полимерстабилизированных частиц в деполимеризации лигнина Степачёва Антонина Анатольевна , Маркова М.Е., Луговой Ю.В., Сульман М.Г. ТвГТУ
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-II-13	Дизайн никелевых катализаторов со сложнооксидным носителем для получения водорода и синтез-газа в процессах риформинга биоспиртов Жукова Анна Ивановна ¹ , Фионов Ю.А. ¹ , Семенова С.М., Хайбуллин С.В., Каштанова Н.А. ¹ , Муштаков А. ¹ , Исайкина О.Я. ² , Фионов А.В. ² , Братчикова И.Г. ¹ ¹ РУДН им. Патриса Лумумбы, ² МГУ им. М.В. Ломоносова
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-II-14	Оценка возможности применения фракций синтетической нефти в составе дизельного топлива Береснева О.В., Чернышева Анна Владимировна , Колобков Б.И. 25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России
16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк	

Пятница, 10 октября		
III СЕКЦИЯ ГАЗОХИМИЯ, УТИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА Зал Б-21 Председатель: к.х.н. Седов И.В. (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)		
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-29	Полимеры на основе производных норборнена с полярными группами для мембранных процессов Бермешев Максим Владимирович^{1,2} , Возняк А.И. ¹ , Бермешева Е.В. ¹ , Алентьев Д.А. ¹ , Борисов И.Л. ¹ ¹ ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ² ИСПМ им. Н.С. Ениколопова РАН
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-III-7	Катализаторы $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ в неокислительном дегидрировании пропана: влияние метода синтеза, природы прекурсора циркония и добавки платины Каплин Игорь Юрьевич , Городнова А.В., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Исайкина О.Я. МГУ им. М.В. Ломоносова
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-III-8	Ароматизация диметилового эфира на цеолитах ZSM-5 Голубев Константин Борисович , Колесниченко Н.В. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-III-9	Технологии производства нефтехимических продуктов и полимерных материалов методами каталитической конверсии CO_2 Макарян Ирэн Арменовна¹ , Седов И.В. ^{1,2} ¹ ФИЦ ПХФ и МХ РАН, ² НИИ ВШЭ
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-III-10	Новые методы и катализаторы конверсии CO_2 в $\text{C}_1\text{-C}_2$ карбоновые кислоты и их метиловые эфиры (мини-обзор) Ежова Наталия Николаевна , Колесниченко Н.В., Голубев К.Б. ИНХС им. А.В. Топчиева РАН
16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк	

Пятница, 10 октября		
IV СЕКЦИЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ, ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ <i>Аудитория А-21</i> <u>Председатель: д.х.н. Лавренов А.В. (ФИЦ ИК СО РАН)</u>		
15 ⁰⁰ -15 ³⁰	К-30	Каталитическая деполимеризация отходов полиолефинов в химические продукты: вызовы и перспективы <u>Дементьев Константин Игоревич</u>, Атласов В.Р., Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
15 ³⁰ -15 ⁴⁵	У-IV-11	Каталитические гидропревращения пластиковых отходов в компоненты бензина <u>Голубева Мария Андреевна</u>, Мухтарова М., Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
15 ⁴⁵ -16 ⁰⁰	У-IV-12	Гидротермальная конверсия выделенных асфальтенов высоковязкой нефти в присутствии и отсутствии жидкого органического донора водорода и металлоорганического никельсодержащего нефтерастворимого прекурсора <u>Аль-Мунтасер Амин Ахмед Мохаммед</u>, Сувейд М.А., Неклюдов В.В., Свириденко Н.Н., Рахматуллин И.З., Мухаматдинов И.И., Варфоломеев М.А. <i>КФУ</i>
16 ⁰⁰ -16 ¹⁵	У-IV-13	Гидроочистка хлорсодержащего термолизного масла с применением NIMOVAL₂O₃-USY катализатора <u>Богомолова Татьяна Сергеевна</u>, Крестьянинова В.С., Надеина К.А., Мухачева П.П., Саломатина А.А., Ватутина Ю.В., Климов О.В., Носков А.С. <i>ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН</i>
16 ¹⁵ -16 ³⁰	У-IV-14	Плазменно-каталитическое превращение органического сырья в продукты нефтехимии и энергоносители в поле микроволнового излучения <u>Константинов Григорий Игоревич</u>, Багдатов Р.А., Арапова О.В. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
16 ³⁰ -16 ⁵⁰	Кофе-брейк	

Пятница, 10 октября		
III СЕКЦИЯ ГАЗОХИМИЯ, УТИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА Зал Б-21 Председатель: д.х.н. Синев М.Ю. (ФИЦ ХФ РАН)		
16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-31	С1 оксигенаты как углеродно нейтральные носители водорода для применения в электрохимических устройствах <u>Снытников Павел Валерьевич</u> , Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А. <i>ФИЦ ИК им. Г.К. Борескова СО РАН</i>
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-III-11	Особенности гидрирования CO ₂ на ZnO/Al ₂ O ₃ и MoO ₃ /Al ₂ O ₃ <u>Самохин Павел Владимирович</u> , Кипнис М.А., Волнина Э.А., Магомедова М.В. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-III-12	Парциальное окисление метана в плазме барьерного разряда как способ получения жидких оксигенатов <u>Голубев Олег Владимирович</u> , Максимов А.Л. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-III-14	Наноструктурированные катализаторы для окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO ₂ <u>Смирнова Екатерина Максимовна</u> , Екименков Д.В., Демихова Н.Р. <i>РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина</i>
18 ²⁰ -18 ⁴⁰	Заккрытие конференции (Зал Б-21)	

Пятница, 10 октября		
I СЕКЦИЯ НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА, ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ НЕФТЕХИМИИ <i>Аудитория А-21</i> <u>Председатель: к.х.н. Дементьев К.И. (ИНХС РАН)</u>		
16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-32	Полинафтоиленбензимидазолы как мембранные материалы для высокотемпературного выделения водорода в нефтехимических процессах <u>Алентьев Александр Юрьевич</u> , Сырцова Д.А., Федотов А.С., Пономарев И.И. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-I-15	Каталитические системы на основе металлоценовых комплексов и арилоксидов алкилалюминия для синтеза этилен-пропиленовых сополимеров <u>Файнгольд Евгений Ефимович</u> , Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Жарков И.В., Бравая Н.М. <i>ФИЦ ПХФ и МХ РАН</i>
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-I-16	Синтез мезопористых кристаллических титаносиликатов TS-1 для окисления хлористого аллила <u>Бикбаева Вера Рафаэлевна</u> ¹ , Огуречникова Д.А. ² , Григорьева Н.Г. ¹ <i>¹ИНК УФИЦ РАН, ²УГНТУ</i>
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-I-17	Содержание примесей ртути в сырьевых потоках ГПЗ и их влияние на вторичные процессы переработки Рябухин Н.Д. ² , Мамонов С.С. ¹ , <u>Фадина Нелли Сергеевна</u> ² <i>¹ООО «Нижегороднефтегазпроект», ²Центр газохимических технологий, альтернативной энергетики и экологии ООО «Нижегороднефтегазпроект»</i>
18 ²⁰ -18 ⁴⁰	Заккрытие конференции (Зал Б-21)	

Пятница, 10 октября V СЕКЦИЯ ХИМИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИСАДОК <i>Аудитория А-34</i> <u>Председатель: к.х.н. Лядов А.С. (ИНХС РАН)</u>		
16 ⁵⁰ -17 ²⁰	К-33	Современные многофункциональные присадки для смазочных материалов <u>Лядов Антон Сергеевич</u> <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
17 ²⁰ -17 ³⁵	У-V-1	Влияние термического воздействия и УФ-излучения на свойства уреатных пластичных смазок <u>Кочубеев Александр Александрович</u> , Лядов А.С. <i>ИНХС им. А.В. Топчиева РАН</i>
17 ³⁵ -17 ⁵⁰	У-V-2	Получение и свойства огнестойких масел на основе полных смешанных фосфатов фенола и 4-трет-бутилфенола <u>Карчевская Ольга Георгиевна</u> , Корнеева Г.А., Крон Т.Е., Носков Ю.Г. <i>ООО «РН-ЦИР»</i>
17 ⁵⁰ -18 ⁰⁵	У-V-3	Влияние соотношения реагентов на процесс синтеза 2-этилгексаноата дицирконила <u>Сотников Антон Валерьевич</u> ^{1,2} , Савостьянов А.П. ² ¹ ООО «Химпоставицик-Дон», ² ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова
18 ⁰⁵ -18 ²⁰	У-V-4	Синтез смазочных материалов на основе сложных эфиров неопентилгликоля и жирных карбоновых кислот <u>Чичева Дарья Сергеевна</u> , Красных Е.Л., Глазко И.Л., Соколов А.Б., Сафронов С.П. <i>СамГТУ</i>
18 ²⁰ -18 ⁴⁰	<i>Заккрытие конференции (Зал Б-21)</i>	

10 октября, суббота	
7³⁰	Экскурсия в Приэльбрусье

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

USE OF KINETIC AND REACTOR MODELING FOR SCALING-UP OF PROCESS TECHNOLOGIES

Jorge Ancheyta^{1,2}

¹*Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan 420008, Russia*

²*ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México, 07738, México*

Email: jancheytaj@ipn.mx

This work analyses the scaling-up of process technologies by means of kinetic and reactor modeling. The hydrotreating of vegetable oils to produce green diesel is taken as an example. The approach includes the review of the state-of-the-art on both kinetic and reactor modeling, from which the basis for mathematical modeling can be established [1]. Once the literature models have been analyzed, more accurate kinetic models can be developed [2]. The optimization of the reaction rate coefficients can be done with the methodology presented in Fig. 1.

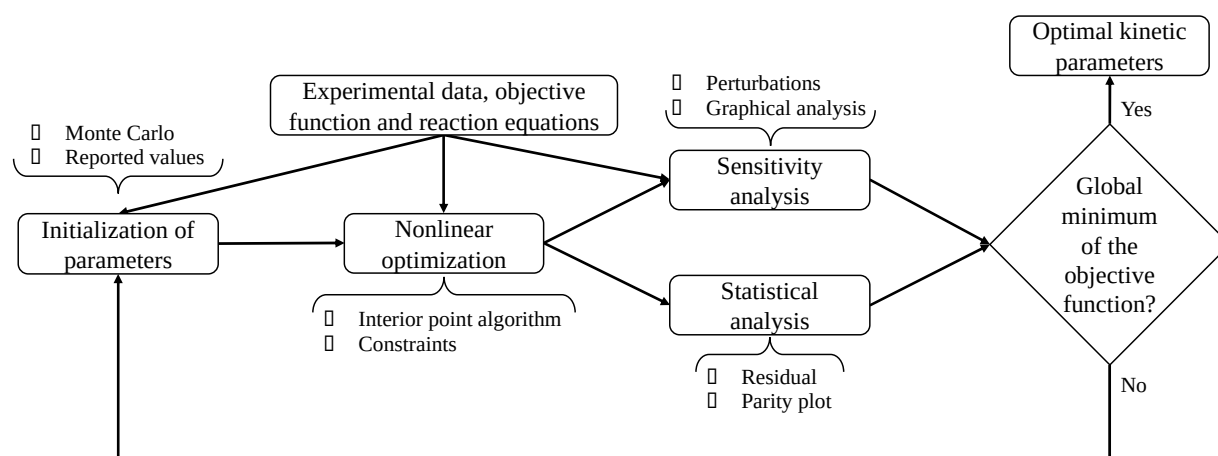


Fig. 1. Proposed methodology for the estimation of kinetic parameters.

The kinetic model is then integrated into the reactor model and further used to simulate a small-scale laboratory reactor (3.5 cm length, 1.3 cm internal diameter). At this stage, the reactor model works in isothermal mode [3]. Next, the reactor model is used to simulate a medium size reactor (45 cm length, 3 cm internal diameter) operating in non-isothermal mode [4]. Here, the energy balances are added with differential equations for the solid, liquid and gas phases [5]. The model is then employed to simulate a commercial scale reactor (850 cm length, 300 cm internal diameter) whereby product composition and temperature profiles along the reactor length are calculated [6]. Finally, the reactor model is utilized to simulate a multibed industrial reactor. To better handle the large temperature increase, an equation for the quench systems is added to the model. Various start-up strategies were modeled by injecting the hydrogen quench system simultaneously with the feed or once it reaches the highest allowable maximum temperature [7]. Figure 2 shows an example of the simulation results.

From the use of kinetic and reactor modeling for the scaling-up of hydrotreating of vegetable oil reactor, the following conclusions can be pointed out:

- ✓ Kinetic modeling must include the verification of global minimum of the objective function by means of sensitivity analysis for better determination of kinetic parameters
- ✓ A reactor model should be developed to simulate different levels of experimentation by comparison with experimental data
- ✓ The reactor model must include all the phenomena that are present in the real situation (hydrodynamics, energy balance of all involved phases, characteristics of the commercial reactor, etc.)
- ✓ Scaling-up of catalytic reactors can be properly performed with suitable robust mathematical models
- ✓ Kinetic and reactor modeling can help reduce costs of experimentation, scaling-up, operation and optimization of commercial plants

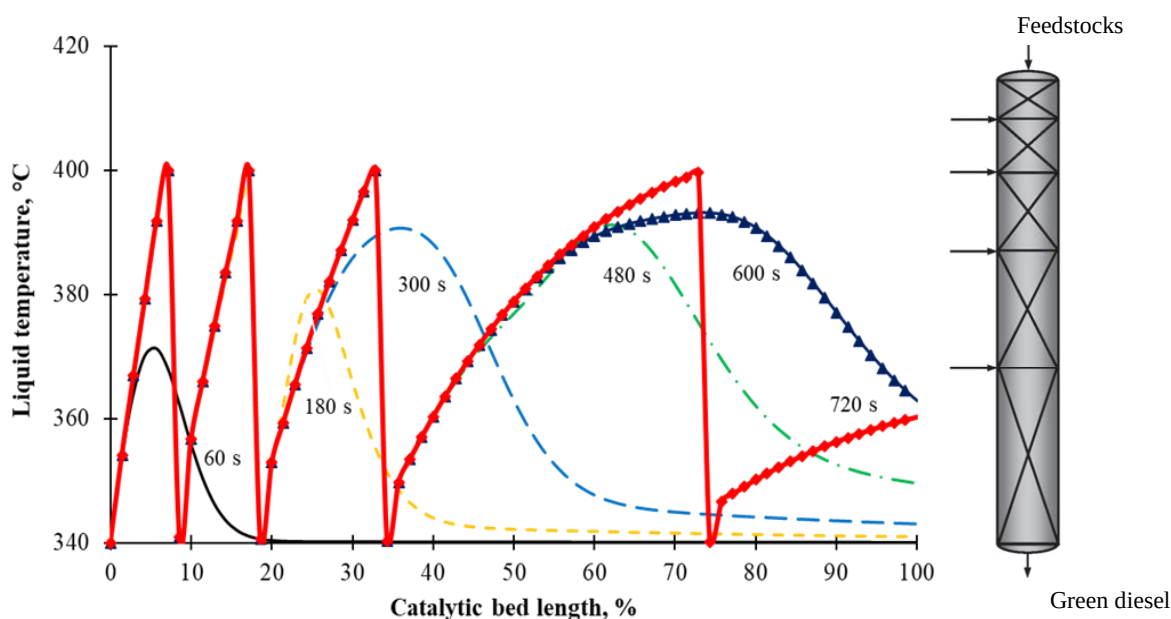


Figure 2. Simulation of a commercial multi-bed hydrotreating reactor

This work was supported by the Russian Science Foundation № 21-73-30023 (extension) dated 22.05.2025, <https://rscf.ru/project/21-73-30023/>.

References.

1. Tirado A., Ancheyta J. Defining appropriate reaction scheme for hydrotreating of vegetable oil through proper calculation of kinetic parameters // *Fuel*. 2019. V. 242. P. 167—173. DOI: [10.1016/j.fuel.2018.12.100](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.100)

2. Tirado A., Ancheyta J., Trejo F. Kinetic and reactor modeling of catalytic hydrotreating of vegetable oils // *Energy Fuels*. 2018. V. 32(7). P. 7245—7261. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.8b00947](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00947)
3. Tirado A., Ancheyta J. Modeling of a bench-scale fixed-bed reactor for catalytic hydrotreating of vegetable oil // *Renewable Energy*. 2020. V. 148. P. 790—797. DOI: [10.1016/j.renene.2019.10.164](https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.164)
4. Tirado A., Trejo F., Ancheyta J. Simulation of bench-scale hydrotreating of vegetable oil reactor under non-isothermal conditions // *Fuel*. 2020. V. 275. ID 117960. DOI: [10.1016/j.fuel.2020.117960](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117960)
5. Tirado A., Ancheyta J. Scaling up the performance of a reactor model for hydrotreating vegetable oil from bench-scale to pilot-scale reactors // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2020. V. 59(50). P. 21712—21719. DOI: [10.1021/acs.iecr.0c04538](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04538)
6. Tirado A., Trejo F., Ancheyta J. Prediction of temperature profiles for catalytic hydrotreating of vegetable oil with a robust dynamic reactor model // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2021. V. 60. P. 13812—13821. DOI: [10.1021/acs.iecr.1c0223](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c0223)
7. Tirado A., Alvarez A., Ancheyta J. Modeling and simulation of a multi-bed industrial reactor for renewable diesel hydroprocessing // *Renewable Energy*. 2022. V. 186(C). P. 173—182. DOI: [10.1016/j.renene.2021.12.143](https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.12.143)

ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДЫ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ**Терентьев А.О.****ORGANIC PEROXIDES: SYNTHESIS AND APPLICATION***Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН*

**МУЛЬТИСТАДИЙНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
ВОСТРЕБОВАННЫХ ЛИПОФИЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ИСХОДЯ ИЗ
НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО И ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ**

Нифантьев И.Э.^{1,2}, Виноградов А.А.¹, Виноградов А.А.¹

**MULTISTAGE CATALYTIC SYNTHESIS OF IN-DEMAND LYOPHILIC
PRODUCTS FROM PETROCHEMICAL AND RENEWABLE FEEDSTOCKS**

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

E-mail: ilnif@yahoo.com

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Обеспечение устойчивого развития химической индустрии Российской Федерации, решение проблем импортозамещения и достижение технологического суверенитета — важнейшие задачи российской науки. Российская Федерация обладает значительными запасами нефти и газа, этилен является первым и самым массовым продуктом нефтепереработки, и в настоящее время разработка эффективных технологий конверсии этилена в высоковостребованные продукты нефтехимии и малотоннажной химии является важнейшей научно-прикладной задачей. Селективная олигомеризация этилена с образованием линейных α -олефинов является ключевой стадией перспективных многостадийных и тандемных технологий производства пластиков, смазочных материалов, присадок к топливам и маслам, детергентов, дисперсантов, адгезивов и других материалов. Полученные α -олефины могут быть далее подвергнуты селективной димеризации или олигомеризации, открывающей путь к материалам с принципиальной новой молекулярной архитектурой (рис. 1). На современном этапе, именно научное наполнение каталитического процесса, его новизна определяют перспективы промышленного внедрения разрабатываемого процесса.

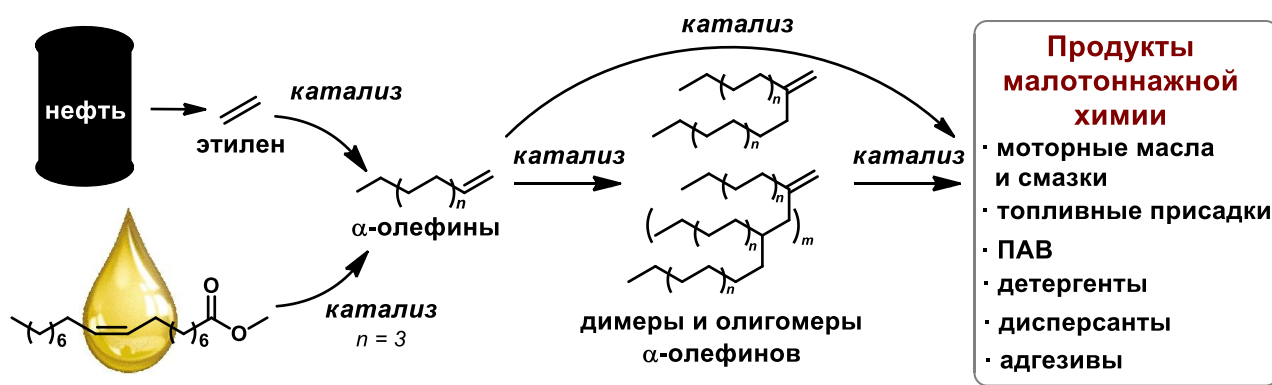


Рис. 1. Современные каталитические подходы и перспективные продукты в химии α -олефинов.

В докладе будут рассмотрены актуальные подходы к линейным α -олефинам исходя из этилена [1] и возобновляемого сырья [2,3], процессы селективной

димеризации [4] и олигомеризации [5] α -олефинов, перспективы использования α -олефинов, их винилиденовых димеров и олигомеров для получения востребованных продуктов нефтехимии и малотоннажной химии.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 21-73-30010П).

Литература

1. Nifantev I.E., Tavgorkin A.N., Vinogradov A.A., Korchagina S.A., Chinova M.S., Borisov R.S., Artem'ev G.A., Ivchenko P.V. Tandem synthesis of ultra-high molecular weight drag reducing poly- α -olefins for low-temperature pipeline transportation // *Polymers*. 2021. V. 13(22). P. 3930. DOI: [10.3390/polym13223930](https://doi.org/10.3390/polym13223930)
2. Ivchenko P.V., Nifant'ev I.E. The chemistry of oleates and related compounds in the 2020s// *Green chemistry*. 2025. V. 27. P. 41—95. DOI: [10.1039/D4GC04862H](https://doi.org/10.1039/D4GC04862H)
3. Afanaseva A.V., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Minyaev M.E., Pyatakov D.A., Tavgorkin A.N., Bagrov V.V., Ivchenko P.V., Nifantev I. The impact of ligand structure and reaction temperature on ethenolysis of fatty acid methyl esters catalyzed by spirocyclic alkyl amino carbene ru complexes // *ChemSusChem*. 2025. V. 8. P. e202402190. DOI: [10.1002/cssc.202402190](https://doi.org/10.1002/cssc.202402190)
4. Kiselev A.V., Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Bagrov V.V., Afanaseva A.V., Minyaev M.E., Ivchenko P.V. Rational design of ansa-heterocenes with a long SiOSi bridge as a catalysts for selective dimerization of oct-1-ene // *Applied Catalisys A: General*. 2024. V. 680. ID 119756. DOI: [10.1016/j.apcata.2024.119756](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119756)
5. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Bagrov V.V., Minyaev M.E., Ivchenko P.V., Samurganova T.I. Heterocene catalysts and reaction temperature gradient in dec-1-ene oligomerization for the production of low viscosity PAO base stocks // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023. V. 62(15). P. 6347—6353. DOI: [10.1021/acs.iecr.3c00755](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00755)

**ИНТЕГРАЦИЯ ПРИНЦИПОВ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ В ПРОЦЕССЫ
ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ: ОПЫТ ИНХС РАН**

Куликова М.В., Максимов А.Л.

**INTEGRATION OF GREEN CHEMISTRY PRINCIPLES IN TO CARBON-
CONTAINING RAW MATERIALS PROCESSING: TIPS RAS EXPERIENCE**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

В ИНХС РАН показана возможность реализации процессов глубокой переработки углеродсодержащего сырья в ключе «зеленой химии». Основное внимание в данной работе уделено переработке биомассы через стадию получения биоуглей — продуктов низкотемпературной переработки биомассы.

Показана возможность получения «зеленых» углеводородов путем прямого сжигания биоуглей (процесс Бергиуса) и через стадию газификации (процесс Фишера-Тропша, процесс Кельбеля-Энгельгардта).

Впервые систематически изучены закономерности получения биоуглей низкотемпературной обработкой (торрефикацией и гидротермальной карбонизацией) нативной биомассы. Впервые показана принципиальная возможность термического растворения биоуглей, полученных торрефикацией и гидротермальной карбонизацией. Конверсия биоугля достигала 95%, а выход жидких продуктов — 71%.

В ИНХС РАН ведутся фундаментальные и прикладные исследования по получению синтетических углеводородов из углеродсодержащего сырья через стадию получения синтез-газа. В фокусе данного направления процессы Фишера-Тропша и Кельбеля-Энгельгардта. Последний представляет особый интерес, так как может быть отнесен к, называемому, «безводородному» гидрированию. Общее уравнение синтеза Кельбеля-Энгельгардта можно представить, как сумму уравнений водяного газа и реакции гидрирования СО. В этом случае водород не является классическим реагентом, а генерируется *in situ*, поэтому синтез углеводородов из СО и Н₂О фактически может рассматриваться как процесс гидрирования без водорода. Более того водород представляется типичным астехиометрическим компонентом для этой реакции. Были проведены работы по реновации процесса Кельбеля-Энгельгардта с использованием ультрадисперсных каталитических систем на основе углеродсодержащих компонентов разной природы. Впервые систематически изучен синтез Кельбеля-Энгельгардта на железо-кобальтсодержащих катализаторах на основе биоугля, полученного методом гидротермальной карбонизации целлюлозы и двойных комплексных солей кобальта и железа.

Показано, что с использованием катализаторов на основе биоуглей можно формировать активные центры другой природы, по сравнению с типичными нанесенными катализаторами. Установлено, что на железо-кобальтсодержащих катализаторах на основе биоугля в процессе Кельбеля-Энгельгардта с высокой селективностью образуются углеводороды состава *n*-парафины — 37 и *изо*-парафины — 45 мас.%.

Применение нового созданного в ИНХС РАН подхода к каталитическому конструированию дает возможность включить указанные процессы в число актуальных процессов СОх стратегии с применением принципов «зеленой» химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания ИНХС РАН.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
РЕАКТОРОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ**

Носков А.С.

**MATHEMATICAL MODELING OF CATALYTIC REACTORS FOR OIL
REFINING AND PETROCHEMICAL INDUSTRY**

Федеральный исследовательский центр

ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,

Новосибирск

E-mail: noskov@catalysis.ru

Математические модели процессов в каталитических реакторах базируются на разделении протекающих физико-химических процессов на ряд уравнений. Собственно, каталитические превращения реагентов описываются кинетическими уравнениями, характеризующими скорость реакций на поверхности катализатора. Следующий уровень — это описание процессов переноса в зерне катализатора. Затем следует описание процессов тепло(массо)обмена в слое катализатора. Итоговым уровнем являются модели, отражающими гидродинамику реакционных потоков в реакторе в целом.

Процессы в каталитических реакторах описываются системами обыкновенных дифференциальных уравнений или уравнений в частных производных в зависимости от реакционных условий. Составным элементом этих моделей являются кинетические уравнения, описывающие скорости превращения реагентов. Обычно кинетические уравнения носят нелинейный характер, что усложняет математический анализ данных математических моделей.

Отличительной особенностью процессов нефтепереработки и нефтехимии является многокомпонентность реакционных потоков (обычно несколько сотен и тысяч химических веществ) и протекание значительного количества реакций (более 20—30 тысяч реакций). Это вызывает изрядные трудности в разработке кинетических моделей и требует проведения большого количества экспериментов для определения кинетических констант.

В представленном докладе приводятся результаты разработки концепции математического моделирования реакторов нефтепереработки и нефтехимии, основанной на использовании физико-химических закономерностей для интеграции индивидуальных компонентов в групповые псевдокомпоненты. Критерием для определения таких псевдокомпонентов является сохранение качества описания протекающих реакций и надежность прогнозирования свойств получаемых продуктов.

В качестве примеров реализации такого подхода является моделирование реактора риформинга бензиновых фракций. В данном случае для сокращения количества кинетических уравнений и констант служат: а) корреляция между константой скорости превращения каждого реагента и изменением свободной энергии Гиббса в соответствующей реакции изомеризации парафинов; б) корреляция между скоростью реакции и ее энтальпией для гидрокрекинга парафинов.

Другим примером является разработка кинетической модели гидроочистки дизельного топлива, которая основана на разделении всех серосодержащих соединений на 3—4 группы в зависимости от их реакционной способности.

Для разработки кинетической модели процесса гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций (вакуумного газойля) используется разделение всей фракции на псевдокомпоненты в зависимости от температуры кипения с шагом не более 5°C. Кинетические константы базовых реакций определяются для каждого псевдокомпонента, что позволяет рассчитывать превращение всей нефтяной фракции с широким диапазоном температур кипения (от 360 до 550°C).

Значительным успехом можно считать разработку и применение методов моделирования каталитических процессов на основе совместного использования методов вычислительной гидродинамики и детальных кинетических моделей.

Разработанные математические модели позволяют адекватно описывать режимы в промышленных каталитических реакторах и свойства получаемых продуктов (высокооктанового бензина, дизельного топлива). Кроме того, учет изменения во времени свойств катализатора позволяет использовать математические модели для оптимизации технологических процессов нефтепереработки и повышения объемов производства целевых продуктов.

Дальнейшее развитие методов математического моделирования будет связано с построением и анализом моделей реакторов полимеризации олефинов и использованием моделей реакторов как элемента базы знаний в системах искусственного интеллекта. Разработанные математические модели также могут служить ключевым элементом в системах технологического обучения производственного персонала нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 23-19-00214.

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ РЕАКЦИЙ КОНДЕНСАЦИИ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ МОНОТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Агабеков В.Е., Сидоренко А.Ю.

NOVEL CATALYTIC SYSTEMS FOR CONDENSATION AND ISOMERIZATION REACTION OF MONOTERPENE COMPOUNDS

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

E-mail: camphene@gmail.com

Реакция изомеризации и конденсации ненасыщенных углеводородов с карбонильными соединениями является эффективным методом получения функциональных соединений, которые находят применение в парфюмерной и фармацевтической промышленности, а также демонстрируют биологическую активность [1].

Ненасыщенный спирт изопулегол является одним из наиболее распространенных и коммерчески доступных терпеноидов [1]. Систематически изучена реакция конденсации (-)-изопулегола с альдегидами и кетонами, приводящая к образованию замещенные октагидро-2Н-хромен-4-олы в виде 4R- и 4S-изомеров [2, 3].

Установлено, что использование обработанных HCl галлузитовых нанотрубок (рис. 1) в качестве катализаторов обеспечивает высокое соотношение 4R/4S-изомеров (до 14.5) [2]. Увеличение этого соотношения при снижении температуры сушки или кислотности катализатора четко указывает на предпочтительное образование 4R-диастереомера на слабых кислотных центрах Бренстеда [2]. Некоторые 4R-изомеры октагидро-2Н-хромен-4-олов проявляют значительную анальгетическую и противовирусную активность [1].

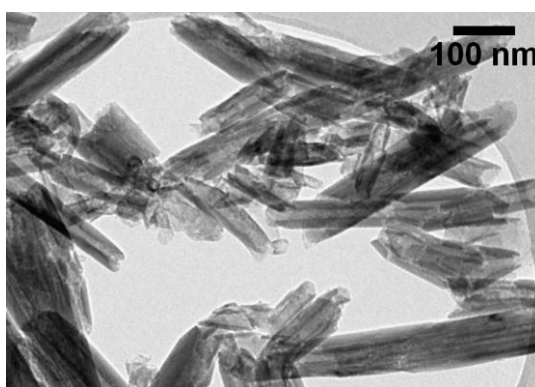


Рис. 1. ПЭМ-изображение модифицированных HCl галлузитовых нанотрубок.

Терпеноид *n*-мента-1,8-диен-5,6-диол (диол), получаемый из α -пинена, является основой для синтеза гетероциклов с фармацевтическим потенциалом [1]. Так, реакция диола с ароматическими и алифатическими альдегидами приводит к формированию

замещённых гексагидро-2*H*-хромен-4,8-диолов. Показано, что селективность по целевому продукту составляет 76—80% и слабо зависит от типа используемого алюмосиликата [4]. При этом увеличение кислотности приводит к снижению соотношения 4*S*/4*R*, а наибольший выход 4*S*-изомера (48.1%) достигается на слабокислотном галлуазите (45 мкмоль/г).

Исследован процесс конденсации 2-карена с 4-метоксибензальдегидом для синтеза биоактивных хиральных гексагидроизобензофуранов [5]. Показано, что селективность по целевым соединениям возрастает при уменьшении концентрации кислотных центров на поверхности катализатора от 104 до 45 мкмоль/г, достигая 71% на модифицированных соляной кислотой HNT [5].

Основным источником возобновляемых углеводородов является скипидар, который в основном содержит α -пинен (40—85%), β -пинен (до 35%) и 3-карен (до 40%) [1]. Каталитической конденсацией (-)- α -пинена с формальдегидом получен новый терпеноид 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен с селективностью 24% в присутствии фосфорной кислоты. Показано, что модифицированные галлуазитовые нанотрубки преимущественно приводят к образованию продуктов протонирования α -пинена (терпинилацетат и др.), тогда как H_3PO_4 уменьшает образование побочных продуктов перегруппировки Вагнера-Меервейна [6].

В реакции конденсации 3-карена с формальдегидом образуется 4-гидроксиметил-2-карен (вальтерол), который традиционно получают двухстадийным способом с выходом около 30% [1]. При изучении одностадийной каталитической конденсации показало, что селективность по вальтеролу достигает 50% при использовании фосфорной кислоты, а избыток формальдегида повышает ее значение до 66.0% [7].

Главным преимуществом каскадных (тандемных) реакций является последовательное формирование различных химических связей в одной реакционной среде (one-pot) что устраняет необходимость выделения и очистки промежуточных соединений [1].

Вальтерол в присутствии кислотных катализаторов вступает в каскадные реакции Принса и Принса-Фриделя-Крафтса с ароматическими альдегидами с образованием полициклических продуктов, отдельные из которых обладают цитотоксической активностью [8]. Установлено, что селективность по этим продуктам повышаются с ростом кислотности катализаторов и температуры, достигая до 97% на монтмориллоните K-10. Электронодонорные заместители в ароматическом кольце

альдегидов и мезопористость катализаторов являются ключевыми факторами эффективного протекания реакций [8].

В ходе трехкомпонентной тандемной реакции (-)-изопулегола с альдегидами и нитрилами образуются амиды октадигидро-2*H*-хроменов в виде 4*R*- и 4*S*-диастереомеров, которые синтезируют при температурах от -50 до -25°C и избытке трифторметансульфоновой кислоты [1]. В качестве новых катализаторов использовали функционализированные хлорсульфоновой кислотой углеродные нанотрубки, биоуголь и монтмориллонит К-10, проводя реакцию при 30°C. Установлено, что добавление воды значительно увеличивает ее скорость и выход амидов, который увеличивается от 38.1 до 82.7% вследствие перехода реакции от термодинамического контроля к кинетическому [9, 10].

Цинеол это природное соединение, которое используется в традиционной медицине и фармацевтике [11]. Впервые разработан синтез гетероциклических соединений с фрагментом цинеола путем конденсации терпеноида 8-гидрокси-6-гидроксиметиллимонена с тиофен-2-карбальдегидом. Показано, что селективность по продукту с фрагментом 1,8-цинеола несколько увеличивалась с возрастанием кислотности алюмосиликатных катализаторов, достигая 77% на монтмориллоните К-10 [11].

Разработан метод получения синтетических алюмосиликатных нанотрубок (АНТ) длиной 800—1100 нм и диаметром 50—60 нм путем последовательной интеркаляции каолина месторождений Беларуси и Узбекистана диметилсульфоксидом, метанолом с последующей обработкой метанольным раствором хлорида цетилтриметиламмония [12, 13]. Впервые проведена кислотная функционализация АНТ обработкой раствором пираньи ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2$), которая приводит увеличению удельной поверхности в 3.9 раза (до 159 м²/г) и кислотности в 4.1 раза (49 мкмоль/г). Показано, что модифицированные АНТ обладают каталитической активностью в реакции изомеризации эпоксида α -пинена с селективностью по *транс*-карвеолу до 57% в диметилсульфоксиде и камфоленовому альдегиду до 51% в этиллактате [13].

Гидротермальным способом синтезированы образцы монтмориллонитов с различным содержанием Al_2O_3 и MgO [14]. Показано, что свободный от Al монтмориллонит является практически твёрдой кислотой Льюиса (L/V равно 71.3). Введение алюминия в его структуру приводит к появлению существенной бренстедовской кислотности, которая достигает 32.1 мкмоль/г при содержании Al_2O_3 24.2 мас.% [14]. В присутствии монтмориллонита без алюминия основным продуктом

изомеризации α -пинена является лимонен (44%), а на Al-содержащих глинах образуется камфен с селективностью 50—53% [14].

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (X23РНФ-028) и РНФ (23-43-10019).

Литература

1. Сидоренко А.Ю., Агабеков В.Е. Новые каталитические системы для конденсации монотерпеновых соединений с альдегидами (обзор) // Журнал общей химии. 2024. Т. 94(2). С. 1—20.
2. Sidorenko A.Yu., Kravtsova A.V., Aho A., Heinmaa I., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Agabekov V.E., Murzin D.Yu. acid-modified halloysite nanotubes as a stereoselective catalyst for synthesis of 2*h*-chromene derivatives by the reaction of isopulegol with aldehydes // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. P. 3950—3954. DOI: [10.1002/cctc.201800974](https://doi.org/10.1002/cctc.201800974)
3. Sidorenko A.Yu., Kravtsova A.V., Aho A., Heinmaa I., Warna J., Pazniak H., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. Highly selective Prins reaction over acid-modified halloysite nanotubes for synthesis of isopulegol-derived 2*H*-chromene compounds // *Journal of Catalysis*. 2019. V. 374. P. 360—377. DOI: [10.1016/j.jcat.2019.05.009](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.009)
4. Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M., Il'ina I.V., Li-Zhulanov N.S., Korchagina D.V., Ardashov O.V., Wärnå J., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. Catalytic synthesis of terpenoid-derived hexahydro-2*H*-chromenes with analgesic activity over halloysite nanotubes // *Applied Catalysis A: General*. 2021. V. 618. ID 118144. DOI: [10.1016/j.apcata.2021.118144](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118144)
5. Sidorenko A.Yu., Kravtsova A.V., Mäki-Arvela P., Aho A., Sandberg Th., Il'ina I.V., Li-Zhulanov N.S., Korchagina D.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. Synthesis of isobenzofuran derivatives from renewable 2-carene over halloysite nanotubes // *Molecular Catalysis*. 2020. V. 490. ID 110974. DOI: [10.1016/j.mcat.2020.110974](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110974)
6. Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M., Il'ina I.V. et al. // *Journal of Catalysis*. 2024. Vol. 430. Article 115306.
7. Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M., Khalimonyuk T.V., Ilina I.V., Zhulanov N.S., Patrusheva O.S., Goltsova V.V., Bei M.P., Ihnatovech Zh.V., Warna J., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. Catalytic condensation of 3-carene with formaldehyde // *Molecular Catalysis*. 2024. V. 552. ID 113627. DOI: [10.1016/j.mcat.2023.113627](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113627)
8. Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M., Kravtsova A.V., Il'ina I.V., Li-Zhulanov N.S., Korchagina D.V., Sánchez-Velandia J.E., Aho A., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. Clays catalyzed cascade Prins and Prins-Friedel-Crafts reactions for synthesis of terpenoid-derived polycyclic compounds// *Applied Catalysis A: General*. 2022. V. 629. ID 118395. DOI: [10.1016/j.apcata.2021.118395](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118395)
9. Sidorenko A.Yu., Li-Zhulanov N.S., Mäki-Arvela P., Sandberg Th., Kravtsova A.V., Peixoto A.F., Freire C., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Agabekov V.E., Murzin D.Yu. Stereoselectivity inversion by water addition in the $-\text{SO}_3\text{H}$ -catalyzed tandem Prins-Ritter reaction for synthesis of 4-amidotetrahydropyran derivatives // *ChemCatChem*. 2020. V. 12. P. 2605—2609. DOI: [10.1002/cctc.202000070](https://doi.org/10.1002/cctc.202000070)

10. Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M., Peixoto A.F., Li-Zhulanov N.S., Sánchez-Velandia Julián E., Aho A., Wärnå J., Gu Y., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. Brønsted acid catalyzed Prins-Ritter reaction for selective synthesis of terpenoid-derived 4-amidotetrahydropyran compounds // *Applied Catalysis A: General*. 2023. V. 649. ID 118967. DOI: [10.1016/j.apcata.2022.118967](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118967)
11. Sidorenko A.Yu., Khalimonyuk T.V., Kurban Yu.M., Ilyina I.V., Li-Zhulanov N.S., Patrusheva O.S., Aho A., Heinmaa I., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. Catalytic synthesis of heterocyclic compounds with a cineole moiety based on α -pinene// *Applied Catalysis A: General*. 2025. V. 691. ID 120070. DOI: [10.1016/j.apcata.2024.120070](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.120070)
12. Агабеков В.Е., Сидоренко А.Ю., Свиридова Т.В., Курбан Ю.М., Свиридов Д.В. Получение алюмосиликатных нанотрубок из природного каолина // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2021. Т. 65. № 4. С. 576—581. DOI: [10.29235/1561-8323-2021-65-5-576-581](https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-5-576-581)
13. Sidorenko A.Yu., Khalimonyuk T.V., Mamatkodiurov B.D., Yakubov Y.Yu., Aho A., Sviridova T.V., Kouznetsova T.F., Adizov B.Z., Ibragimov A.B., Murzin D.Yu., Gu Y., Agabekov V.E. Preparation, acid modification and catalytic activity of kaolinite, nanotubes in α -pinene oxide isomerization // *RSC Advances*. 2024. V. 14. P. 25079—25092. DOI: [10.1039/d4ra03777d](https://doi.org/10.1039/d4ra03777d)
14. Brazovskaya E.Yu., Sidorenko A.Yu., Khalimonyuk T.V., Alikina Y.A., Belyaeva K.A., Omarov S.O., Dobrodumov A., Golubeva O.Yu. Preparation, acidity, and catalytic activity of synthetic montmorillonites in α -pinene isomerization // *Langmuir*. 2025. V. 41(15). P. 9631—9644. DOI: [10.1021/acs.langmuir.4c04825](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c04825)

ПЕРЕРАБОТКА БИОНЕФТИ В КОМПОНЕНТЫ ТОПЛИВ: ОСНОВЫ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

Караханов Э.А., Куликов Л.А.

CONVERSION OF BIO-OIL TO FUEL COMPONENTS: BASICS, PROBLEMS, PERSPECTIVES

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

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

Постепенное истощение легкодоступных месторождений углеводородов приводит к усложнениям условий их добычи и, как следствие, повышению их себестоимости. Решением данной проблемы является создание новых, более энергоэффективных технологий по добыче традиционного углеводородного сырья — нефти и газа, а также разработка способов переработки альтернативных источников углерода, в том числе и биомассы растений, водорослей, твёрдые бытовые и сельскохозяйственные отходы, отходы целлюлозно-бумажного производства и тп. Несмотря на то, что бóльшая часть растительных отходов в настоящий момент или сжигается, или подвержена захоронению, с каждым годом возрастает число исследований, посвященных переработке биомассы и получаемой из неё бионефти (жидкого продукта, получаемого при конверсии биомассы) в ценные продукты (рис. 1).

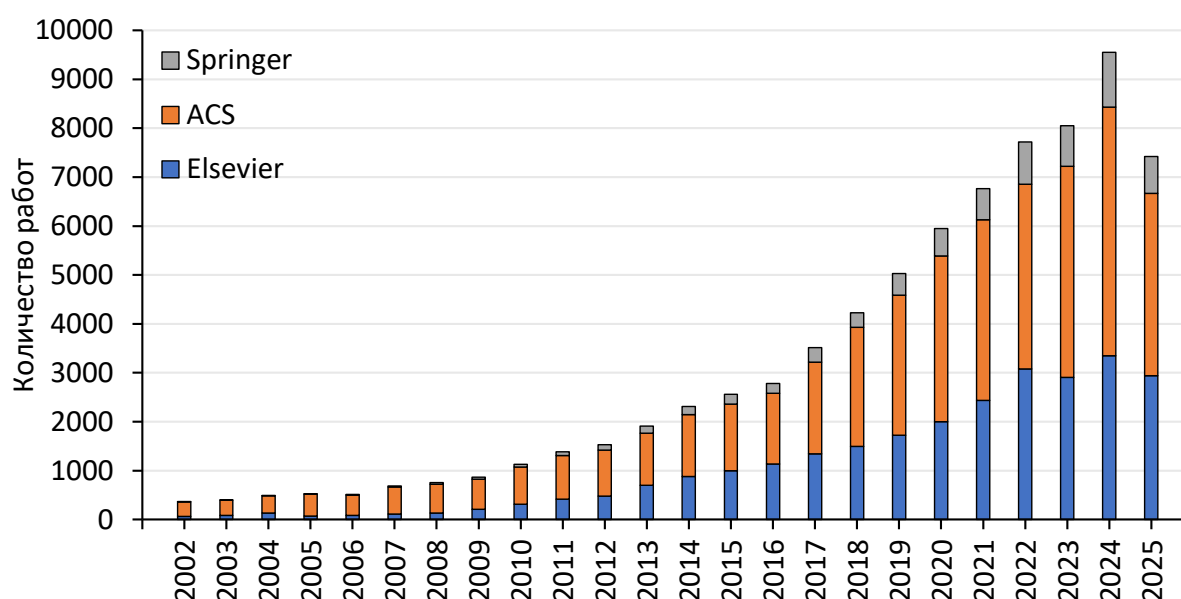


Рис. 1. Количество работ, опубликованных издательствами Springer, ACS, Elsevier, посвященных бионефти (поиск по ключевому слову “bio-oil”).

Основными преимуществами использования биомассы для получения топлив и ценных химикатов можно назвать практически полную углеродную нейтральность и возобновляемость сырьевой базы. В то же время, нельзя не отметить и недостатки данного подхода: высокие энергозатраты на предподготовку биомассы (измельчение,

высушивание, очистка и тп), всё ещё низкие выходы жидкого продукта, бионефти, при высоких энергозатратах процесса переработки биомассы, низкую стабильность и высокую коррозионную активность бионефти, необходимость отделения продуктов переработки от воды.

Известно, что состав бионефти зависит от строения и состава перерабатываемой биомассы, а также от выбранного метода переработки [1]. Данный факт, а также нестабильность самой бионефти из-за наличия склонных к полимеризации и конденсации непредельных соединений, затрудняет работы по изучению способов переработки в ценные соединения непосредственно самой бионефти. Поэтому в значительной части исследований в работе используют модельные соединения бионефти, такие как гваякол, фенол, евгенол, пропилгваякол, фурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол и др. Несмотря на то, что свойства бионефти и её индивидуальных компонентов или их смесей существенно отличаются, такой подход позволяет сравнивать между собой катализаторы, а также детально изучать протекание различных реакций в ходе каталитического процесса.

Ключевую роль в переработке бионефти и её модельных соединений играет катализатор. В России разработкой новых каталитических систем для переработки бионефти в полезные продукты занимаются несколько научных групп, в том числе из МГУ имени М.В. Ломоносова, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ИК СО РАН, РГУ им. И.М. Губкина, ИХХТ СО РАН, ТвГТУ. В частности, в МГУ им. М.В. Ломоносова изучают каталитические системы на основе пористых ароматических каркасов (PAF) [2], мезопористых резорцинформальдегидных полимеров [3], мезопористых алюмосиликатов [4], а также формирующихся *in situ* ненанесённых сульфидов никеля-молибдена [5]. Разработанные каталитические системы обладают высокой активностью, а их строение влияет на состав получаемых продуктов каталитических превращений. Например, продуктами гидропереработки смеси ароматических субстратов (смесь производных гваякола (33%), диметоксифенола (22%), фенола (9%), катехола (7%)) на катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 [6] были различные алкилциклогексаны (36%), образующиеся в результате исчерпывающего гидрирования и деоксигенации субстратов и их алкилированных производных, 1-О и 2-О насыщенные продукты гидрирования (7 и 6 %, соответственно), ароматические соединения (19%), образующиеся в ходе гидрогенолиза связи С—О молекул субстратов.

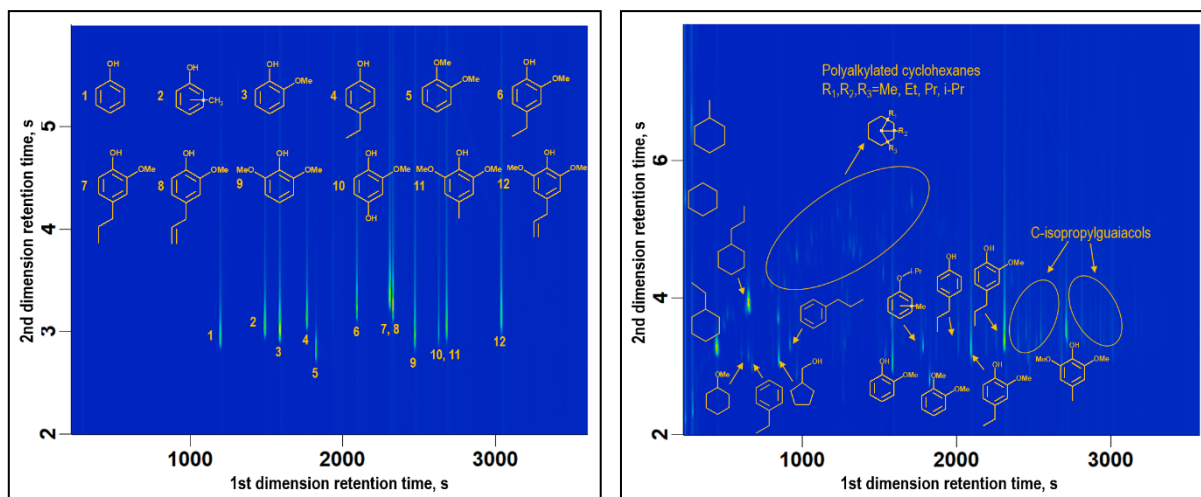


Рис. 2. 2D-хроматограммы исходной модельной смеси (слева) и смеси после реакции (справа) на катализаторе Pt(N)-PAF-30-SO₃H/7.5 [6]

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 121031300092-6».

Литература

1. Lin F., Waters C.L., Mallinson R.G., Lobban L.L., Bartley L.E. [Relationships between biomass composition and liquid products formed via pyrolysis](#) // *Frontiers in Energy Research*. 2015. V. 3 P. 45. DOI: [10.3389/fenrg.2015.00045](#)
2. Dubiniak A., Kulikov L., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E. Metal-acid bifunctional catalysts based on porous aromatic frameworks for tandem alkylation-hydrogenation of phenolics with furanics // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2025. V. 390. ID 113594. DOI: [10.1016/j.micromeso.2025.113594](#)
3. Бороноев М.П., Ролдугина Е.А., Шакиров И.И., Кардашева Ю.С. Селективное гидрирование производных фурфурола в присутствии Pd катализатора, нанесенного на гибридный мезопористый носитель // *Журнал прикладной химии*. 2025. Т. 98(2). С. 157—164. DOI: [10.31857/S0044461825020081](#)
4. Ролдугина Е.А., Бороноев М.П., Шакиров И.И., Кардашева Ю.С., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование продукта переработки лигноцеллюлозной биомассы — фурфурола — в присутствии рутениевого и никелевого катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата // *Наногетерогенный катализ*. 2023. Т. 8(1). С. 26—34. DOI: [10.56304/S2414215823010033](#)
5. Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin Al.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 // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022. V. 312(5). ID 121403. DOI: [10.1016/J.APCATB.2022.121403](#)
6. Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh I.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydroconversion of guaiacol family molecules over platinum catalysts based on porous aromatic frameworks // *Catalysis Letters*. V. 154. P. 6106—6122. DOI: [10.1007/s10562-024-04793-w](#)

ФЕНОЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ — СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ

Кучин А.В.^{1,2}, Чукичева И.Ю.², Лядов А.С.¹

PHENOLIC ANTIOXIDANTS - SYNTHESIS AND APPLICATION

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

²Институт химии ФИЦ Коми НЦ Уральского отделения РАН, Сыктывкар

E-mail: kutchin-av@mail.ru

Фенольные антиоксиданты (ФА) представляют собой широкий класс соединений, содержащих гидроксильные группы (–ОН), связанные с атомами углерода ароматического кольца, которые способны нейтрализовать свободные радикалы и тем самым предотвращать окислительные процессы в продукции, производимой пищевой, косметической, фармацевтической, химической и нефтехимической отраслями промышленности (схема 1).

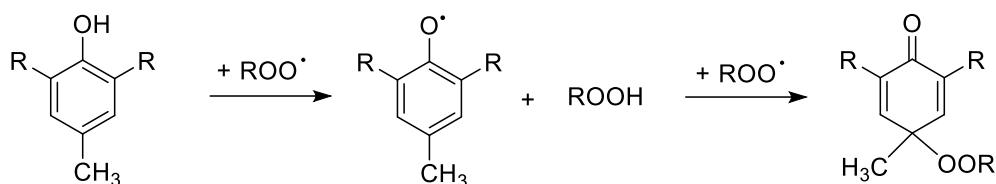


Схема 1. Взаимодействие фенолов с пероксидными радикалами

На долю ФА приходится примерно 60% от объема всех производимых антиокислительных присадок, в 2024 году их рынок оценивался в \$1.8—2 млрд, а мировая мощность производства составляла около 160 тыс. т. Для получения смазочных композиций потребляется примерно 50 тыс. т ФА в год. Основными производителями фенольных антиоксидантов являются следующие компании: BASF, Songwon Industrial Co., SI Group, ADEKA Corporation, LANXESS AG, Solvay S.A., Clariant AG. В Российской Федерации ФА линейки Агидол производятся на Стерлитамакском нефтехимическом заводе (схема 2). На данный момент, Россия сильно зависит от импортных производителей, поскольку слабо развито производство отечественных фенольных антиоксидантов.

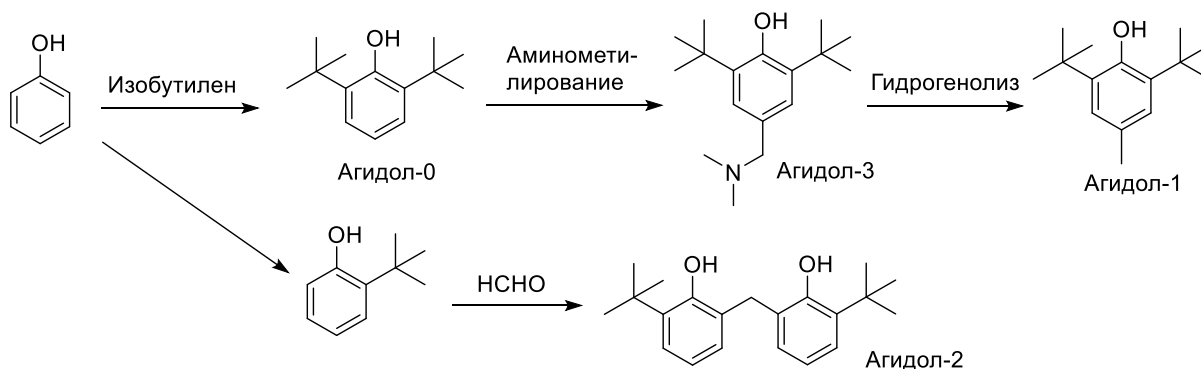
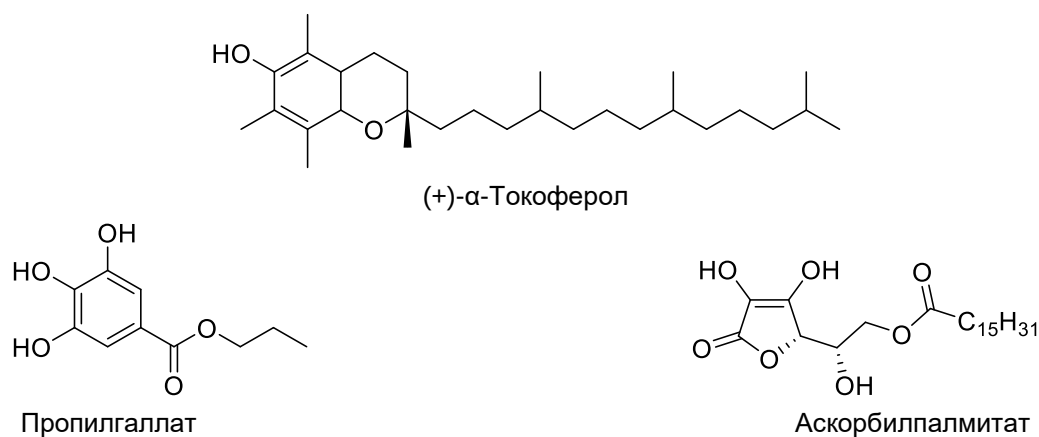


Схема 2. Получение ФА семейства «Агидол»

Бурный рост интереса к биоразлагаемым смазочным материалам способствует развитию исследований по изучению природных фенольных соединений. В качестве перспективных добавок к смазочным материалам рассматриваются (+)- α -токоферол и его производные, пропилгаллат, аскорбилпалмитат, которые проявили высокую антиокислительную активность в составе смазочных композиций на основе высокоолеиновых масел.



Также ведутся исследования по использованию природных ФА в составе моторных масел. Такие присадки являются полностью биоразлагаемыми, нетоксичными, что позволяет их использовать в объектах пищевого назначения, а также проявляют синергетические эффекты при комбинировании с другими функциональными присадками.

Перспективным направлением в совершенствовании фенольных антиоксидантов является разработка на их основе полифункциональных стабилизаторов или гибридных структур, способных ингибировать радикально-цепные процессы по различным механизмам [1, 2]. Использование таких ФА позволяет сократить количество компонентов в смазочных композициях и снизить их себестоимость. Так, например, сотрудниками ИНХС РАН были синтезированы и исследованы новые антиоксиданты на основе 2,6-диметилфенола (схема 3) [3].

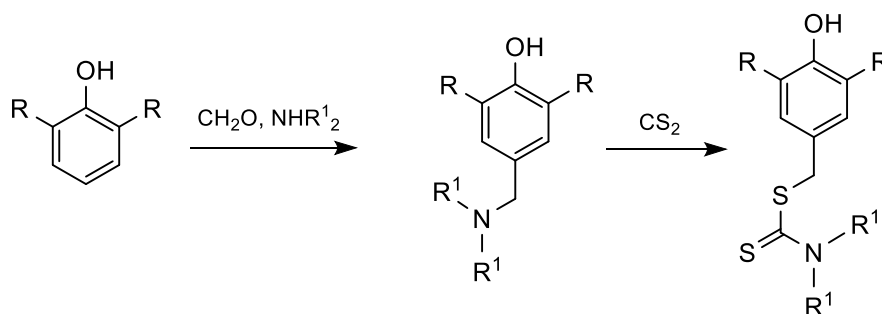


Схема 3. Схема синтеза диалкилдитиопроизводных 2,6-диалкилфенола

Установлено, что данные соединения обладают комплексным антиокислительным действием, демонстрируя высокую эффективность на всех стадиях окисления даже в сверхнизких концентрациях (0.005 мас.%). Кроме того, они проявляют противоизносные свойства в условиях граничного трения, позволяя улучшить противоизносные свойства более чем в 2 раза при введении в состав смазочных композиций [4].

Перспективными ФА являются аналоги природных фенольных соединений, которые сочетают в себе свойства натуральных и синтетических антиоксидантов. Они обладают высокой эффективностью и низкой токсичностью. В Институте химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН разработаны полусинтетические фенольные антиоксиданты, содержащие изоборнильные заместители (рис. 1) [5]. Совместно с исследователями из ИНХС РАН была изучена антиокислительная активность изоборнилфенолов при введении в состав смазочных масел. На рисунке 2 представлены кривые накопления гидропероксидов в процессе ускоренного окисления *n*-гексадекана, являющегося моделью смазочного масла, без присадок, с присадкой Агидол-1 (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) и 4-изоборнил-2,6-диметилфенола.

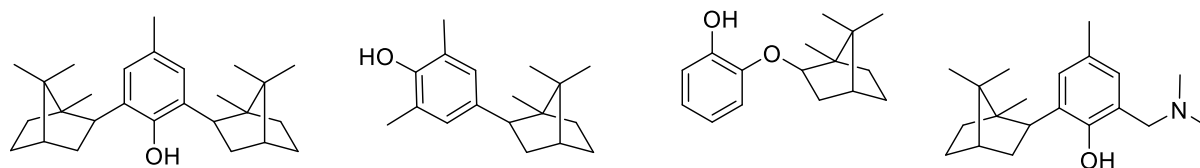


Рис. 1. Примеры синтезированных ФА с изоборнильными заместителями.

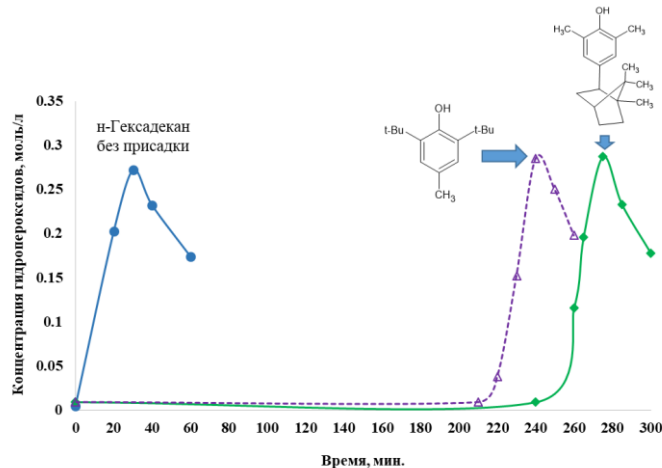


Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидропероксидов в ходе автоокисления *n*-гексадекана, *n*-гексадекана с Агидолом-1 и с присадкой на основе 4-изоборнил-2,6-диметилфенола при 180°C и скорости подачи кислорода 12.6 л/ч.

Показано, что изоборнильные производные фенолов проявляют высокую антиокислительную активность в составе смазочных композиций, которая в ряде случаев превышает активность для некоторых широко используемых антиоксидантов.

Таким образом, в докладе будут представлены последние достижения в области синтеза и применения фенольных антиокислителей, а также освещены вопросы производства и потребления таких функциональных соединений в Российской Федерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственные задания № 125020301261-5 и № 125013101228-2).

Литература

1. Torlopov M.A., Shevchenko O.G., Chukicheva I.Yu., Udoratina E.V. Effective, low cytotoxic cell membranes protector based on amphiphilic conjugate of cellulose sulfate with isobornylphenol // *Reactive Functional Polymers*. 2020. V. 156. P. 104740. DOI: [10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104740](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104740)
2. Belyi V.A., Kuzivanov I.M., Fedorova I.V., Shumova O.A., Tropnikav E.M., Istomina E.I., Chukicheva I.Yu., Kuchin A.V. Tailoring photoprotection of polyactide with new isobornyl derivatives of phenol and aniline // *Polymers*. 2023. V. 15(9). P. 2141. DOI: [10.3390/polym15092141](https://doi.org/10.3390/polym15092141)
3. Патент RU 2813196.
4. Bordubanova E.G., Oganeseva E.Yu., Lyadov A.S., Parenago O.P. New polyfunctional lubricating oil additive based on a sulfur-containing derivative of 2,6-dimethylphenol // *Doklady Chemistry*. 2023. V. 512(2). Part 2. P. 267—271. DOI: [10.1134/s0012500823600761](https://doi.org/10.1134/s0012500823600761)
5. Шевченко О.Г., Плюснина С.Н., Буравлев Е.В., Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Щукина О.В., Кучин А.В. Закономерности «структура-гемолитическая активность» производных изоборнилфенолов // *Известия Академии Наук. Серия химическая*. 2017. № 10. С. 1881—1890.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Яковлев В.А.

CATALYTIC METHODS OF PLANT BIOMASS CONVERSION

*ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск*

E-mail: yakovlev@catalysis.ru

Современные тенденции развития ТЭК и химической промышленности подвергаются воздействию новых вызовов, к которым относятся требования увеличения доли возобновляемого сырья в общей сырьевой базы, выполнение принципов «зеленой химии», а также планы по введению импортной пошлины на углерод (Border Carbon Adjustment, BCA) — налога, направленного на защиту европейских производителей от более дешевого импорта из стран с менее строгой климатической политикой. Все эти тренды заставляют мировых производителей топлив и другой химической продукции искать и применять в своем производстве новые технологические подходы, которые бы с одной стороны сохранили свою конкурентоспособность, а с другой стороны позволили соответствовать современным тенденциям. В связи с этим разработка технологий переработки растительной биомассы не только в энергоносители, но и в продукты с высокой добавленной стоимостью приобретает дополнительную актуальность.

При этом технологический уровень переработки биомассы значительно ниже, чем в нефтепереработке и традиционной химической промышленности, ориентированной на ископаемое сырье. Это в свою очередь приводит к более высокой себестоимости биопродуктов. Высокая технологичность нефтепереработки и других химических процессов в том числе связана с применением каталитических процессов. Очевидно, что разработка технологий переработки возобновляемого сырья должна по возможности нацелена на мягкую интеграцию в существующую инфраструктуру химический и нефтеперерабатывающей промышленности.

Роль катализа в переработке биосырья представляется ключевой. Специфика перерабатываемого растительного сырья (как правило сложная смесь соединений, высокое содержание кислорода, воды, низкая термическая стабильность, наличие различных функциональных групп в соединениях) накладывает определенные требования к катализаторам и условиям процесса в целом.

В связи с этим разработка катализаторов селективного гидрирования, окисления, а также для процессов этерификации, гидролиза и дегидратации продуктов первичной переработки является актуальной и представлена в данной работе. Под

первичной переработкой следует понимать процессы быстрого пиролиза, экстракции, отпарки, гидролиза, в результате которых растительная биомасса переходит в жидкое, растворенное состояние и может подвергаться дальнейшей каталитической переработке.

В работе сделан акцент на каталитическую переработку целлюлозы и фурфурола — продукта гидролиза гемицеллюлоз — до фурфурилового спирта и 2-метилфурана, которые позиционируются как «строительный» материал для органического синтеза и октаноповышающие добавки. В качестве катализаторов использовались Cu-Fe- и Ni-Mo-катализаторы, обладающие высокой селективностью к целевому продукту. Топливное направление представлено процессами переэтерификации метанолом и гидрооблагораживания растительных липидов — триглицеридов жирных кислот и свободных жирных кислот с получением биодизеля и нормальных алканов, соответственно. Для получения более качественного топлива из последних требуется гидроизомеризация до *изо*-алканов, которая протекает на Pt-катализаторах с применением кислотных носителей, типа цеолиты ZSM-5, Y.

Отдельным направлением переработки биомассы следует выделить получение жидких продуктов быстрого пиролиза растительной лигноцеллюлозы, иловых осадков коммунальных очистных сооружений и их каталитическая переработка. В основе указанной переработки биосырья лежат процессы селективного гидрирования, гидрогенолиза, гидроизомеризации и крекинга. Применение модифицированных никелевых катализаторов позволило существенно повысить стабильность катализаторов в условиях гидротермальной обработки и присутствии легких карбоновых кислот. Двух- и более ступенчатая организация переработки пиролизной жидкости с постепенным увеличением температуры также позволило увеличить производительность катализатора.

Дополнительно необходимо рассмотреть каталитические процессы окислительной карбонизации биомассы и глубокого окисления отходов жизнедеятельности человека на примере иловых осадков очистных сооружений. Проведение процесса сжигания илов в кипящем слое катализатора глубокого окисления позволило снизить удельную стоимость технологии утилизации илов по сравнению с зарубежными аналогами в 7—8 раз. В целом применение каталитических технологий

позволяет решить с одной стороны проблему «углеродного следа», а с другой стороны, экологические проблемы с отходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ББФ 2024-2028 № FWUR-2024-0038.

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

СОДЕРЖАНИЕ

K-1	83
K-2	84
K-3	87
K-4	88
K-5	90
K-6	91
K-7	96
K-8	97
K-9	101
K-10	105
K-11	107
K-12	109
K-13	110
K-14	114
K-15	118
K-16	122
K-17	126
K-18	127
K-19	131
K-20	133
K-21	135
K-22	140
K-23	144
K-24	146
K-25	149
K-26	152
K-27	156
K-28	158
K-29	161
K-30	162
K-31	165
K-32	168
K-33	171

**ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СТАНЦИЙ ПЕРВОЙ ОЧЕРЕДИ ЦКП «СКИФ»
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Бухтияров В.И.

**RESEARCH CAPABILITIES OF THE FIRST-STAGE EXPERIMENTAL
STATIONS OF THE SKP "SKIF" FOR THE STUDY OF CATALYTIC SYSTEMS**

*ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск*

Создание в Новосибирской области Центра коллективного пользования «Сибирский кольцевой источник фотонов» вступило в завершающую стадию — в 2026 году предполагается начало опытной эксплуатации ЦКП «СКИФ» с переходом в 2027 году в стадию промышленной эксплуатации для работы с внешними пользователями. В связи с этим возникает целесообразность и даже необходимость массового ознакомления научного сообщества с исследовательскими возможностями данной установки класса “мегасайенс”, которая включает в себя не только источник синхротронного излучения (СИ) поколения 4+, но и научную инфраструктуру в составе экспериментальных станций.

Следует отметить, что синхротронное излучение, которое является электромагнитным излучением, испускаемым релятивистскими заряженными частицами (в нашем случае электронами) при повороте в магнитном поле, обладает уникальными характеристиками, такими как направленность, широкий спектр, большие поток и яркость, поляризация, когерентность, временная структура и т.д. Это привело к широкому использованию СИ в науке и промышленности от биологии до материаловедения и от медицины до разработки катализаторов, и, как следствие, к массовому развитию источников синхротронного излучения (сейчас в мире действует более 50 центров СИ). Соответствующая программа по развитию источников СИ появилась и в Российской Федерации (Указ Президента РФ №356 от 25.07.2019). Именно в рамках данной программы и реализуется создание ЦКП «СКИФ».

В данном докладе будет представлена текущая ситуация по созданию ЦКП «СКИФ», а также исследовательские возможности станций семи экспериментальных станций первой очереди. По каждой станции будут представлены оптическая структура, диапазоны рентгеновского излучения, планируемые экспериментальные методы и методики, а также возможные направления исследований с детализацией работ в области катализа и нефтехимии.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОТРАСЛЕВОЙ И АКАДЕМИЧЕСКОЙ НАУКИ

Верисокин А.Е.

SOME PROBLEMS OF INTERACTION BETWEEN INDUSTRIAL AND ACADEMIC SCIENCE

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

E-mail: averisokin@ncfu.ru

Топливо-энергетический комплекс (далее ТЭК) России в последние годы столкнулся с серьезными вызовами, включая сокращение инвестиционных программ от 20 до 50% в крупнейших компаниях, снижение объемов бурения эксплуатационных скважин до 35% и необходимость переориентации экспортных потоков. По большей части эти вызовы являются «рукотворными», которые создали соперники и недоброжелатели России. В этих условиях эффективное взаимодействие между отраслевой и академической наукой становится важным для повышения конкурентоспособности отечественного ТЭК.

Такое положение дел подталкивает к созданию новых механизмов, которые позволят предприятиям сформулировать запросы к научному сообществу через систему государственных заданий по следующему принципу работы: компании направляют заявки с конкретными проблемами, после этого эксперты отбирают наиболее актуальные предложения, затем научные институты выбирают темы для работы. Далее будет происходить конкурсный отбор исполнителей.

Проведенный анализ отраслевых аналитических отчетов показал, что на сегодняшний день приоритетными направлениями для России является: Арктика, материалы для авиастроения, минеральная сырьевая база и, конечно, малотоннажная химия [1—4].

Перейдем к анализу ключевых вызовов ТЭК, требующих научных решений. Для начала рассмотрим имеющиеся технологические проблемы в отрасли. В первую очередь это ухудшение качества минерально-сырьевой базы. Растет доля трудноизвлекаемых запасов, увеличивается обводненность продукции месторождений. Для добычи трудноизвлекаемых запасов необходимо применение методов увеличения производительности скважин, таких как гидроразрыв пласта (далее ГРП). Однако сегодня отечественная школа ГРП не может похвастаться выдающимися результатами. Например, наблюдается низкая производительность российских бригад ГРП (около 500 операций в год против 2500 у зарубежных конкурентов).

Также серьезной проблемой является необходимость диверсификации экспорта и развития логистической инфраструктуры для поставок углеводородной продукции в страны Азии.

Существующие на сегодняшний день экономические и регуляторные ограничения также не позволяют компаниям выходить на проектные мощности. Высокая налоговая нагрузка и кредитная ставка ограничивают инвестиционные возможности компаний. В табл. 1 приведены основные вызовы для ТЭК России.

Таблица 1. Основные вызовы для ТЭК России.

Сфера вызовов	Наименование проблемы	Влияние на отрасль
Технологическая	Недостаточная производительность флотов ГРП	Низкая рентабельность добычи углеводородов
Экономическая	Высокая ключевая ставка Центрального банка	Сокращение инвестиционных программ
Логистическая	Дефицит транспортных мощностей для перевозки углеводородов	Ограниченный рост экспорта углеводородов в страны Тихоокеанского бассейна
Кадровая	Снижение квалификации персонала, нехватка молодых специалистов, отсутствие преемственности	Потеря компетенций

Для тесного взаимодействия отраслевой и академической науки существуют перспективные направления научно-технического сотрудничества. К ним можно отнести цифровые технологии и автоматизацию для повышения производительности труда в ТЭК, разработку новых материалов и технологий (особое внимание необходимо уделить созданию новых классов катализаторов для получения новых веществ), разработку технологий для работы в условиях Арктики (создание материалов для низких температур и сложных геологических условий).

Взаимодействие отраслевой и академической науки является ключевым условием преодоления кризисных явлений в ТЭК России и обеспечения его устойчивого развития в условиях глобальных вызовов. Успешные примеры такого сотрудничества уже существуют, но требуется их масштабирование.

Литература

1. КиберЛенинка: научная электронная библиотека. – URL: <https://cyberleninka.ru/> (дата обращения: 04.09.2025). – Текст: электронный.

2. Издательства Российской академии наук: официальный сайт. – URL: <https://www.ras.ru/publishing/publishers.aspx> (дата обращения: 04.09.2025). – Текст: электронный.
3. Научно-издательский совет РАН: материалы по координации науки. – URL: [официальный портал РАН] (дата обращения: 04.09.2025). – Текст: электронный.
4. Проблемы взаимодействия научных секторов в Беларуси // Аналитический отчет. – Минск, 2020. – 45 с. – URL: [цифровая платформа] (дата обращения: 04.09.2025).

**ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ ПОЛИКАРБОНАТЫ: УТИЛИЗАЦИЯ CO₂,
ХИМИЧЕСКИЙ РЕЦИКЛИНГ И БИОРАЗЛОЖЕНИЕ**
Черникова Е.В.^{1,2}, Асаченко А.Ф.^{1,2}, Белецкая И.П.^{1,2}
**POLYMERIZATION-BASED POLYCARBONATES: CO₂ UTILIZATION,
CHEMICAL RECYCLING, AND BIODEGRADATION**

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: chernikova_elena@mail.ru

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

Диоксид углерода представляет собой уникальный и практически неисчерпаемый источник синтетического углерода, в том числе для получения полимеров. К таким полимерам относятся, прежде всего, полимеризационные поликарбонаты, интерес к которым в последние годы растет в геометрической прогрессии. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, их синтез путем сополимеризации диоксида углерода с эпоксидами отвечает принципам “зеленой” химии. Во-вторых, такие поликарбонаты нацело подвергаются деструкции до низкомолекулярных веществ, которые можно использовать или сами по себе, или для синтеза тех же или других полимеров. В-третьих, физико-химические и физико-механические свойства подобных поликарбонатов можно изменять в широких пределах, варьируя природу заместителей в эпоксидном кольце.

Одним из важнейших и привлекательных свойств полимеризационных поликарбонатов является их полная деструкция до низкомолекулярных веществ, что делает их привлекательными с точки зрения утилизации и химического рециклинга. Деструкция может протекать как случайным образом, так и по механизму деполимеризации (точнее циклодеполимеризации). Направление деструкции зависит от факторов, действующих на полимер: температура, среда, наличие остаточного катализатора и т.д. Противоречивость информации о термостойкости и биоразложимости даже наиболее изученного ППК ставит вопросы о механизме и способах контроля деструкции поликарбонатов.

Аналогичные проблемы возникают и при анализе механических свойств поликарбонатов, которые могут варьироваться в широких пределах в зависимости от производителя или способа переработки полимера.

В докладе будет дан анализ современного состояния дел в области полимеризационных поликарбонатов (синтез – свойства – применение – деструкция).

Работа выполнена за счет средств гранта Министерства образования и науки РФ (соглашение № 075-15-2024-547 от 24.04.2024).

**КАТАЛИЗАТОРЫ И ПРОЦЕССЫ ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНЫХ
ДИСТИЛЛЯТОВ: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ**

Казаков М.О.

**CATALYSTS AND PROCESSES OF VACUUM DISTILLATES
HYDROCRACKING: CURRENT STATUS AND PROSPECTS**

ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: kazakov@catalysis.ru

В докладе приведена информация о развитии процесса гидрокрекинга нефтяных фракций, представлен анализ исследований и разработок катализаторов гидрокрекинга и рассмотрены тенденции дальнейшего развития в данной области. Гидрокрекинг входит в число ключевых углубляющих процессов нефтеперерабатывающей промышленности. В среднесрочной перспективе мировые мощности установок гидрокрекинга будут увеличиваться, что в свою очередь будет определять рост потребности в катализаторах для данных процессов. Ужесточение требований к характеристикам нефтепродуктов наряду с изменяющейся сырьевой базой процессов нефтепереработки в свою очередь определяет необходимость разработки и внедрения новых более совершенных катализаторов.

Номенклатура современных промышленных катализаторов гидрокрекинга включает как аморфные, так и цеолитные системы, которые охватывают широкий диапазон по активности и селективности и предназначены для решения определенных производственных задач. Среди них катализаторы для максимального производства бензина, керосина, средних дистиллятов, дизельного топлива, базовых масел, а также катализаторы мягкого гидрокрекинга и катализаторы гидрокрекинга для второй стадии двухстадийного процесса. Несмотря на постоянное совершенствование и появление новых поколений катализаторов гидрокрекинга, можно утверждать, что современные катализаторы все еще не являются идеальными и возможности для их улучшения не исчерпаны. Это подтверждают многочисленные научные публикации, внедрение результатов которых требует решения прикладных задач, связанных зачастую с поиском путей удешевления предложенных решений.

Среди тенденций, которые будут определять дальнейшее развитие процесса и катализаторов гидрокрекинга, можно отметить изменение сырьевой базы за счет утяжеления сырья, роста доли дистиллятов вторичных процессов и увеличения доли сырья ненефтяного происхождения (продукты пиролиза биомассы, пластиков и пр.), изменение спроса на нефтепродукты, а также минимизация воздействия на экологию. Это будет определять поиск подходов по увеличению энергоэффективности и

минимизации прямых выбросов установок гидрокрекинга, а также разработку и внедрение новых марок катализаторов гидрокрекинга на основе NiW(Mo)S (или Pt) и цеолитов, обеспечивающих прежде всего продуктовую гибкость между бензином-керосином и средними дистиллятами и имеющих более длительный срок службы.

**КНТ ГРУПП: УСПЕХИ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ**

Семибратченко А.В.

**KNT GROUP: ACHIEVEMENTS IN IMPORT SUBSTITUTION OF OIL
REFINING CATALYSTS AND CURRENT PROBLEMS**

КНТ Групп, Ишимбай

E-mail: votintsev@kntgroup.ru

**ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ:
ДЛЯ ТОПЛИВА И НЕФТЕХИМИИ В РОССИИ**

Капустин В.М., Чернышева Е.А.

**PROBLEMS OF DEVELOPMENT OF DUAL-USE PROCESSES: FOR FUEL
AND PETROCHEMICALS IN RUSSIA**

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва

E-mail: vmkapustin@mail.ru, Chernysheva.e@gubkin.ru

Нефтехимия — одна из ключевых отраслей, относящаяся к числу высокоэффективных направлений международного бизнеса. Современные нефтехимические предприятия производят новые материалы, многие из которых обладают уникальными свойствами, что постепенно способствует переходу к новому технологическому укладу. Тесно взаимодействуя с нефтегазовым комплексом, нефтехимическая промышленность дает прекрасные примеры рационального использования ресурсов углеводородного сырья, производства продукции высоких уровней добавленной стоимости.

Сегодня в нефтегазохимии стоит приоритетная задача — скорейшее достижение технологического суверенитета. Темпы развития отрасли в России составляют около 5%, по сравнению со среднемировыми 7%. Одним из самых серьезных вызовов с долгосрочными последствиями для отрасли стал разрыв экономических связей. Технологические лидеры отрасли — BASF, Linde PLC, Lummus Technology, Air Liquide, LyondellBasell Industries N.V. и другие, много лет работавшие в России, свернули свою деятельность и участие в проектах. Перед российской нефтегазохимией встала задача трансформации, которая включает такие направления, как изменение географии экспорта продукции, организация производства малотоннажной продукции и компонентов, замещение технологических решений (за счет параллельного импорта, поиска альтернативных поставщиков и производителей на Востоке, собственных разработок), планируется создание шести нефтехимических кластеров: Волжский, Каспийский, Северо-Западный, Западно-Сибирский, Восточно-Сибирский и Дальневосточный, что позволит увеличить долю переработки сжиженных углеводородных газов внутри страны до 8.2% с 4.6%, а переработки нефти — до 7.2% с 5.6%. При этом отечественным предприятиям приходится оперативно решать проблему импортозамещения компонентной базы

В среднесрочной перспективе до 2035 г. также стоит задача завершения модернизации нефтеперерабатывающих заводов с целью повышения технологичности предприятий для увеличения выхода светлых нефтепродуктов и повышения их качества.

Нефтепереработка всегда традиционно являлась одним из важнейших источников сырья для нефтехимии. Целый ряд технологий, используемых на нефтеперерабатывающих предприятиях, позволяет получить разнообразное сырье для нефтехимических процессов. Практически все процессы на современных НПЗ производят продукты, компоненты и фракции, которые могут быть направлены в дальнейшем для производства продукции органического и нефтехимического синтеза.

Так, например, углеводородные газы, вырабатываемы на НПЗ, могут быть использованы не только в качестве топлива, но и в качестве сырья установок пиролиза, подвергаться дегидрированию, окислению и т.п., т.е. данные продукты превращаются в сырье для нефтехимических процессов после дополнительного передела. Например, из изобутана, выделяемого на НПЗ, и из изобутана, полученного в результате процесса изомеризации н-бутана, как правило, на нефтехимических предприятиях (АО "СИБУР-Химпром"), получается изобутилен, являющийся в свою очередь сырьем для получения каучука. Непредельные газы вторичных термодеструктивных и каталитических процессов НПЗ могут сразу являться компонентами установок нефтехимии. Следует отметить, что в настоящее время заводские газы, в том числе не содержащие допустимое количество олефиновых углеводородов, как правило преимущественно используются в качестве топлива или реализуются как товарные продукты, что объясняется их высокой маржинальностью. Вместе с тем, даже на НПЗ есть возможность и потребность использования непредельных газов с большей эффективностью. Например, Бутан-бутиленовая фракция может быть направлена сначала на производство МТБЭ, газы, непрореагировавшие с метанолом используются как сырье процесса алкилирования, а оставшийся бутан после изомеризации возвращается в процесс алкилирования, создавая требуемый избыток изобутана. Однако, данная схема в полном объеме в России практически не используется.

Прямогонный бензин, бензин-отгон и бензиновые фракции традиционно являются желательным сырьем процесса пиролиза. На современных нефтеперерабатывающих предприятиях большой производительности лишь незначительная доля нефти реализуется как прямогонный бензин. Основное количество направляется на вторичную переработку с получением товарных высокооктановых автомобильных топлив. В связи с чем, крупные НПЗ, принадлежащие вертикально-интегрированным нефтяным компаниям, не могут обеспечить потребности нефтехимических предприятий в прямогонном бензине. В то же время независимые и мини-НПЗ, не имеющие в своем составе вторичных процессов, могли бы в совокупности

являться неплохим источником нефти для установок пиролиза. Данные предприятия готовы весь объем производимой нефти в современных реалиях действия заградительных пошлин предлагать российским нефтехимическим компаниям, однако закупочная цена прямогонной нефти на внутреннем рынке не позволяет эффективно работать независимым НПЗ и обеспечивать дополнительным объемом сырья установки пиролиза или нефтехимические процессы.

Еще одним источником ценного сырья для нефтехимии являются установки каталитической изомеризации углеводородов C5—C6, которые в настоящее время введены в эксплуатацию на большинстве НПЗ России и планируются к вводу еще на нескольких заводах в ближайшей перспективе.

На предприятиях по переработке нефти в России основным процессом, позволяющим увеличить октановые характеристики базовых бензинов является процесс каталитического риформинга. Вместе с тем, этот процесс позволяет также получить ароматические углеводороды, используемые в том числе как сырье для нефтехимии и являющиеся исходными веществами для начала целого ряда преобразований и создания нефтехимических цепочек. Следует отметить, что эти два направления процесса риформинга, топливное и нефтехимическое, конкурируют на НПЗ. Возникает также конкуренция по отношению к использованию прямогонной нефти: сырье пиролиза или сырье установки каталитического риформинга. Преимущество, как правило, остается на стороне топливного варианта, что на сегодняшний день наиболее выгодно с точки зрения получения максимальной прибыли. В России на сегодняшний день всего работает 56 установок каталитического риформинга, из них на получение высокооктанового компонента автомобильного бензина — 49 и 11 на ароматику, включая 4 комплекса по производству ароматических углеводородов.

Установки каталитического крекинга также относятся к процессам, продукция которых может быть использована как сырье для нефтехимии. Широкие возможности открываются для использования газов каталитического крекинга, особенно ППФ (пропан-пропиленовая фракция) и ББФ (бутан-бутиленовая фракция), причем процессы их переработки зачастую входят в состав нефтеперерабатывающего завода. Например, процессы алкилирования, производства полипропилена, диизопропилового эфира, МТБЭ и др. Бензины каталитического крекинга, особенно легкие фракции также могут являться сырьем нефтехимических процессов, например, процесса производства ТАМЭ. В связи с увеличением потребности в легких олефинах, в мире активно развиваются процессы каталитического крекинга, направленные на получение значительного

количества ППФ и ББФ, однако в России на сегодняшний день таких установок не существует, хотя рассматривается вариант реализации такого проекта на ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» и на АО «Газпромнефть-ОНПЗ».

Современные процессы переработки нефтяных остатков, такие как гидроконверсия, VCC и замедленное коксование также вносят вклад в производство сырья для нефтехимических процессов, в основном за счет увеличения количества газов и светлых нефтепродуктов, содержащих олефиновые углеводороды.

Проведенная оценка возможности производства сырьевых компонентов для нефтехимических предприятий в рамках современных НПЗ, позволяет выделить три основных варианта интеграции нефтепереработки и нефтехимии:

- нефтеперерабатывающий завод с блоком нефтехимических процессов на собственных сырьевых компонентах. Яркими примерами могут служить многие крупные НПЗ, ТАНЕКО, Киришинефтеоргсинтез, Ангарская НХК, Уфанефтехим, Московский НПЗ и др.;

- нефтехимическое предприятие с блоком переработки нефти и газового конденсата, как собственного источника сырьевых компонентов для нефтехимических процессов. Это такие предприятия, как например, ПАО «Нижекамскнефтехим» и ООО «Газпром нефтехим Салават»;

- нефтехимическое производство на внешнем сырье, в том числе, поступающего с НПЗ, например, ООО "ЗапСибНефтехим", АО «СИБУР-Нефтехим», ООО «Ставролен» (группа «Лукойл») и др.

Несмотря на то, что каждый из вариантов позволяет увеличить маржинальность переработки, следует проводить четкий анализ необходимости организации того или иного нефтехимического производства в различных регионах России. Отсутствие четкого планирования размещения установок по переработке нефтяного и газоконденсатного сырья в связке с нефтехимическим производством привело в настоящий момент к дисбалансу по сырью в различных регионах России.

В целом, растущий спрос на первичные химические продукты приводит в первую очередь к значительному спросу на нефть. Нефть является доминирующим сырьем для производства олефинов, тогда как газ и уголь в основном используются для производства аммиака и метанола. Олефины пользуются в настоящее время значительным спросом. По данным МЭА, в частности, спрос на этилен и пропилен во всем мире вырос практически в 2 раза за последние десять лет. По прогнозам, в

ближайшие десятилетия нефтехимическое сырье будет самым сильным сегментом мирового спроса именно на нефть и ее переработки для нефтехимии.

**ЭЛЕКТРОФИЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ —
ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ К ПРАКТИЧЕСКИ ЗНАЧИМЫМ ВЕЩЕСТВАМ**

Аксёнов А.В.

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь

**НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ ИНХС РАН В АЛКИЛИРОВАНИИ БЕНЗОЛА И
ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ**

Герзелиев И.М., Максимов А.Л.

**NEW DEVELOPMENTS OF TIPS RAS ALKYLATION OF ISOBUTANE AND
BENZENE WITH OLEFINS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

***Разработка отечественного катализатора процесса жидкофазного
алкилирования бензола этиленом на основе цеолита MCM-22***

В настоящее время для получения этилбензола на промышленной площадке ООО «Газпром нефтехим Салават» реализована и используется технология газофазного алкилирования бензола этиленом. Переход на процесс жидкофазного алкилирования бензола этиленом в цехе №46 завода «Мономер», позволит улучшить энергетику процесса (снизить температуру процесса на 200—250°C и количество рециркулирующего в реакционной системе бензола), а также увеличить продолжительность межрегенерационного пробега катализатора. В рамках выполнения работы по проекту разработана методика синтеза катализаторов алкилирования, наработаны и испытаны лабораторные образцы катализаторов на основе цеолита MCM-22 разного состава в режиме ускоренной дезактивации. Наиболее эффективный катализатор из прошедших тестовые испытания исследован в условиях жидкофазного процесса (температура 240°C, давление 3.5 МПа, массовая скорость подачи по сырью $W=25.5 \text{ ч}^{-1}$). В этих условиях образец характеризовался высокой и стабильной активностью во времени (72 ч непрерывной работы): при 100% конверсии этилена выход этилбензола составил 91.9% от теории, а с учетом возможного превращения полученных диэтилбензолов в реакции трансалкилирования бензола достигает не менее 99.5% от теории. На промышленной площадке катализаторного производства предприятия ЗАО «Нижегородские Сорбенты» была наработана укрупненная партия катализатора в количестве 10 кг и проведено сопоставление результатов каталитических испытаний импортного аналога (Exxon Mobil Co.) и разработанного наиболее эффективного образца катализатора. Показано, что каталитическая активность катализаторов сопоставим. В качестве дальнейшей работы предложено разработать исходные данные для проектирования реконструкции блока алкилирования, которая позволит осуществить перевод установки на жидкофазный процесс.

Работа проводилась совместно с ЗАО «Нижегородские сорбенты», г. Нижний Новгород, по заказу ООО «Газпром нефтехим Салават».

Разработка отечественного катализатора процесса жидкофазного алкилирования бензола пропиленом на основе цеолита МСМ-22

В рамках реализации проекта разработаны основы технологии производства гетерогенных катализаторов алкилирования бензола и трансалкилирования диизопропилбензолов. Проведены исследования масштабного перехода разработанных методов приготовления катализаторов. Разработаны исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки получения катализаторов алкилирования и трансалкилирования. На промышленной площадке катализаторного производства предприятия ЗАО «Нижегородские Сорбенты» осуществлено масштабирование получения катализаторов с наработкой 3, 200, 1500 кг. Физико-химические исследования показали, что все образцы практически идентичны по своим свойствам, синтезированными на каждом этапе работы. Проведены исследовательские испытания представительных образцов укрупненной опытной партии катализаторов алкилирования бензола и трансалкилирования диизопропилбензолов (температура — 160°C, мольное отношение бензола к пропилену — 20) и трансалкилирования (температура — 185°C, мольное соотношение бензола к диизопропилбензолам — 3) с положительными результатами: каталитические показатели реакции алкилирования - конверсия пропилена в реакции алкилирования бензола пропиленом при работе в течение 83 ч составляет 100 мас.%, выход ИПБ — 81.9 мас.%, селективность по ИПБ — 83.6 %, что соответствует условиям ТЗ; каталитические показатели реакции трансалкилирования показали стабильность образца в течение 85 ч при конверсии ДИПБ 61.2—63.5 мас.%, что соответствует условиям ТЗ.

Текстурные и морфологические свойства, а также полученные результаты испытаний опытных образцов катализаторов, синтезированных в настоящей работе, в алкилировании и трансалкилировании находятся на уровне или превосходят литературные данные. Результаты, полученные на стадиях предварительных, приемочных и исследовательских испытаниях, соответствуют показателям работы промышленных реакторов алкилирования и трансалкилирования по выходу изопропилбензола и конверсии пропилена и диизопропилбензолов.

Работа проводилась совместно с МГУ им. М.В. Ломоносова и ЗАО «Нижегородские сорбенты», г. Нижний Новгород по заказу Минобрнауки РФ.

Разработка катализатора процесса алкилирования изобутана бутиленами

Осуществляется разработка основ технологии гетерогенного катализатора алкилирования изобутана бутиленами, обеспечивающего повышение выхода

алкилбензина и замену промышленных высокотоксичных и коррозионно-активных катализаторов сернокислотного и фтористоводородного алкилирования изобутана бутиленами. В ходе выполнения работ подготовлена методика синтеза гетерогенного катализатора алкилирования, на основании которой наработаны образцы катализатора алкилирования на основе отечественных цеолитов. Выбран метод ионного обмена в автоклаве (гидротермальная обработка) как более эффективный способ в сравнении с перемешиванием над гранулами, так как исключена стадия промежуточных процедур сушки и прокаливания на каждой стадии. Скрининг синтезированных образцов катализатора на лабораторной установке алкилирования (температура 75—95°C, давление 1.2—1.7 МПа, отношение изобутан:бутилены в сырье 10:1, объемная скорость подачи сырья по бутиленам 0.2 ч⁻¹, длительность 4 ч.) позволил выбрать наиболее активный образец (LaCaHX со связующим 30%), характеризующийся самыми высокими значениями количества сильных кислотных центров (558 мкмоль NH₃/г), что коррелирует с высокой активностью по выходу алкилата и наибольшей селективностью по ТМП в сравнении с остальными образцами: конверсия бутиленов составила 100 мас.%, выход алкилата на бутилены в сырье — 20.2 мас.%, селективность по изооктанам — 86.4 мас.%. На основе полученных результатов наработана укрупненная партия катализатора алкилирования изобутана бутиленами на основе формованного со связующим (30%) цеолита NaX (ЗАО «Нижегородские сорбенты», г. Нижний Новгород) в катионообменной форме LaCaHX и с нанесением платины в количестве 0.2 мас.% в количестве 1 кг. На пилотной установке проведены исследования стабильности работы катализатора в циклах реакция-восстановительная регенерация-реакция при температуре реакции 80°C, объемной скорости подачи сырья по олефинам 0.15 ч⁻¹, давлении 12 атм, мольном отношении изобутан/бутилены в сырье — 10:1 и внутреннем соотношении изобутана к бутиленам 500:1; восстановительную регенерацию проводили в среде водорода при температуре 260°C, давлении 12 атм, в течение 4 ч. Исследования показали, что на протяжении не менее 5 циклов катализатор не теряет свою активность при постоянном соотношении изомеров ТМП и ДМГ от цикла к циклу. Общее время работы катализатора составило 144 ч (продолжительность реакции не менее 24 ч). Описана технология получения гетерогенного катализатора алкилирования изобутана бутиленами на основе цеолита фожазита в поликатион-декатионированной форме и предложена схема промышленного производства гетерогенного катализатора алкилирования изобутана бутиленами на основе типовой схемы получения аналогичных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии.

Алкилирование изобутана бутиленами в суспендированном слое катализатора

Сформулирован обобщенный принцип осуществления перспективной технологии процесса алкилирования изобутана бутиленами — непрерывный, жидкофазный, каталитический процесс, протекающий в реакционном объеме в присутствии наноразмерных гетерогенных катализаторов, диспергированных в реакционной среде в сларри-реакторе. Выбран тип реактора для осуществления реакции, обладающий следующими преимуществами: возможность регулирования внутреннего соотношения изобутана к бутиленам за счет изменения частоты оборотов перемешивающего устройства и его конструкции, отсутствие необходимости больших соотношений изобутана к бутиленам в подаваемом сырье, поддержание заданной температуры относительно несложным способом охлаждения водой. Выделены основные технологические стадии и последовательность процесса твердокислотного алкилирования изобутана олефинами: - создание эмульсии циркулирующего изобутана с наноразмерным гетерогенным катализатором, - проведение реакции в сларри-реакторе на наноразмерном гетерогенном катализаторе, диспергированном в реакционной среде, - разделение образовавшихся продуктов реакции и не прореагировавших углеводородов от катализатора и возврат последнего в зону реакции, - разделение продуктов реакции от не прореагировавших углеводородов, возврат изобутана в зону реакции, - окислительная и восстановительная регенерация катализатора определенной доли циркулирующего катализатора. Уточнены оптимальные условия проведения реакции алкилирования изобутана бутиленами на лабораторном реакторе с суспендированным в сырье и продуктах реакции катализатором. На основе гидродинамической модели, построенной в пакете Solidworks flow simulation, и экспериментальных данных установлено, что наилучшие каталитические показатели наблюдаются при температуре — 60 °С, объемной скорости подачи сырья по бутиленам 0.16 ч⁻¹, скорости вращения мешалки 250 об./мин. В этих условиях селективность по триметилпентанам — 87.1 мас.%, по диметилгексанам — 2.4 мас.%, конверсия бутиленов на уровне 99%, выход алкилата — 100% от теории. Предложенные основные принципы технологии процесса позволяют свести к минимуму образование побочных продуктов реакции и получать алкилат высокого качества с минимальными затратами сырья.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН

ПЕРЕРАБОТКА СВАЛОЧНОГО ГАЗА В ЖИДКИЕ ЭКОЛОГИЧНЫЕ ТОПЛИВА

Мордкович В.З.¹, Ермолаев И.С.², Синева Л.В.¹

LANDFILL GAS PROCESSING INTO ECOLOGICALLY FRIENDLY LIQUID FUELS

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСУМ, Москва

E-mail: mordkovich@tisnum.ru

² ООО ИНФРА, Москва

На сегодняшний день культура переработки твердых бытовых отходов (ТБО) и снижение выбросов углекислого газа требует во всем мире особого внимания. На данный момент в нашей стране только законных полигонов около 15 000, поля мусора занимают 4 млн га. И каждый год площадь свалок растёт ещё на 300—400 га [1].

Крупные свалки ТБО являются источником неприятных запахов, угроз самопроизвольных возгораний на полигонах и выбросов свалочных газов (CH_4 , CO_2 , H_2S). Метан сохраняется в атмосфере порядка 12 лет, и это один из основных парниковых газов и вклад полигонов ТБО в глобальные выбросы метана достигает 15%.

Мусорный полигон можно сравнить с газовым месторождением средних размеров. Процесс образования метана особенно интенсивно идет в первые 30—50 лет жизни свалки, за это время разлагается примерно 40% захороненной там органики. Пока не остановилось газообразование, полигон нельзя трогать. Основные компоненты, которые образуются, это метан — до 60% — и углекислый газ — около 30%.

Большинство проектов в мире по улавливанию свалочного газа реализованы в США, крупные проекты существуют в Бразилии, Мексике и Республике Корея. По состоянию на ноябрь 2022 г. в США в фазе эксплуатации находятся 720 проектов на 326 полигонах ТБО. Свалочный газ используют для выработки электроэнергии, его добавляют в газопроводы, применяют в качестве топлива [2]. В Европе обычно рядом с полигоном строят заводы, которые, используют энергию свалочного газа для обжига кирпичей и черепицы.

В Российской Федерации основные проекты реализуются в Московской области, например, полигоны Ядрово, Торбеево и полигон в Кучино. При поддержке правительства удалось повысить рентабельность производства электроэнергии за счет “зеленых инициатив” и мер для поддержки производителей электроэнергии на базе нетрадиционных и возобновляемых источников. Однако все вышеуказанные решения не способствует снижению выбросов CO_2 в атмосферу.

В данной работе предлагается использовать свалочный газ для производства высокоэкологичного моторного топлива.

После сбора свалочного газа он поступает в модульную мобильную установку переработки на базе синтеза Фишера–Тропша, где свалочный газ преобразуются в моторное топливо, соответствующее техническим регламентам ЕАЭС — см. рис. 1.

Ранее нами разрабатывались технические решения по утилизации попутных газов нефтедобычи, был разработан многофункциональный высокопроизводительный катализатор синтеза Фишера–Тропша INFRA S2, причем в ходе вычислений было показано, что разработанная технология наиболее эффективна, если в составе сырьевого газа присутствует от 20 до 30% углекислоты [3–6]. Типовой состав свалочного газа, как выяснилось, соответствует этим требованиям.

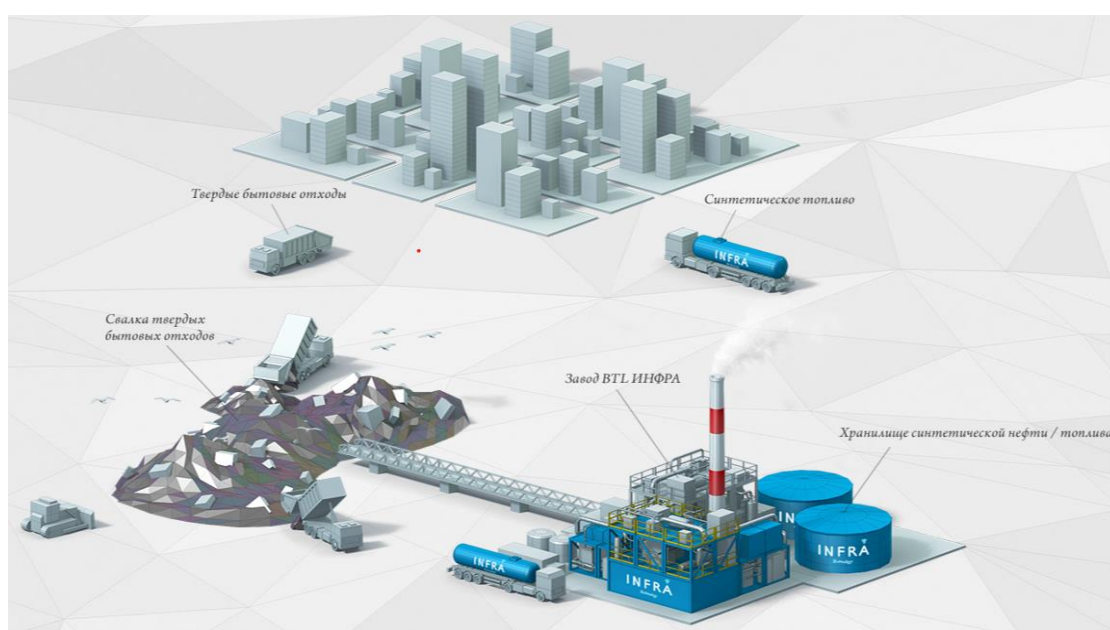


Рис. 1. Схематическое изображение установки утилизации свалочного газа ТБО в моторное топливо.

Предлагаемая установка выполнена на базе пароуглекислотного риформинга, и состоит из 3-х основных стадий: 1 — преобразование (риформинг) сырьевого газа в синтез-газ; 2 — кондиционирование синтез-газа с выделением CO_2 и H_2 ; 3 — синтез Фишера–Тропша с получением смеси синтетических жидких углеводородов. Для получения дизельного топлива необходима дополнительная стадия — фракционирование и гидрооблагораживание углеводородов. Показано, что предлагаемая схема обладает оптимальным соотношением эффективности по капитальным и операционным затратам.

Синтетическое топливо является продуктом премиум-класса, который улучшает характеристики двигателя, увеличивает срок его службы и существенно снижает выбросы. Примешивание синтетического продукта в топливо, выработанное из нефти, значительно снижает выбросы загрязняющих веществ в атмосферу: углеводородов — более чем на 50%, твердых частиц — примерно на 30%, угарного газа — на 35% и до 15% окислов азота. Кроме того, экономится примерно 1.5% дизельного топлива [7].

Установка является мобильной и состоит из транспортных контейнер-модулей максимальной заводской готовности. Размещение оборудования происходит в 2—3 яруса. Технологические и технические решения являются надежными, соответствуют мировому уровню, а также доступны на территории РФ. Срок службы основных узлов установки 10—20 лет. Срок службы такой установки составляет более 20 лет.

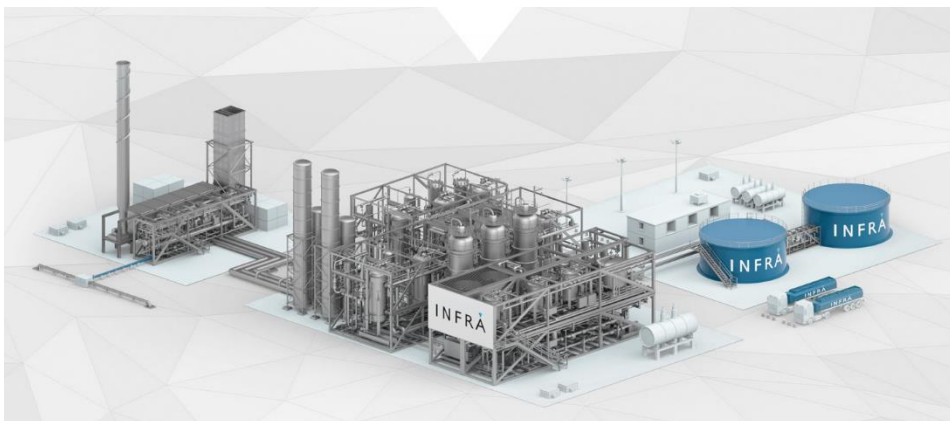


Рис. 2. Модель установки утилизации свалочного газа ТБО в моторное топливо. Потребление свалочного газа до 4000 м³/час. Производительность около 8000 тонн синтетических топлив в год. Площадка под основное оборудование 25х60 м (1500 м²). Количество контейнеров: 24 штук 40 футовых и 28 штук 20 футовых.

Применение предлагаемой технологии приведет к сокращению выбросов углекислого и угарного газа в городах за счет преобразования свалочного газа в экологичное топливо, будет способствовать снижению антропогенного влияния на окружающую среду, сокращению риска климатических изменений, усилению экологической безопасности, обеспечению здоровья населения

Литература

1. Витковская С.Е. Твердые бытовые отходы: антропогенное звено биологического круговорота / С. Е. Витковская. – Санкт-Петербург: Агрофизический научно-исследовательский институт РАСХН, 2012. – 132 с. – ISBN 978-5-905200-10-6. – EDN PWAWMX.

2. www.csr.ru , цитировано по состоянию на 02.06.2025
3. Мордкович В.З., Синева Л.В. Новые катализаторы в газохимии: путь от лабораторных исследований до промышленности // *Neftegaz.ru*. 2024. № 1(145). С. 36—42, EDN: RYNFGP.
4. Sineva L.V., Gorokhova E.O., Gryaznov K.O., Ermolaev I.S., Mordkovich V.Z. Zeolites as a tool for intensification of mass transfer on the surface of a cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalyst // *Catalysis Today*. 2021. Т. 378. С. 140—148. DOI: [10.1016/j.cattod.2021.02.018](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.02.018)
5. Горшков А.С., Ермолаев И.С., Грязнов К.О., Митберг Э.Б., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Мордкович В.З. Экспериментальное исследование синтеза Фишера-Тропша с использованием азотсодержащего синтез-газа при различных давлениях синтеза // *Катализ в промышленности*. 2020. Т. 20. № 5. С. 381—390. DOI: [10.18412/1816-0387-2020-5-381-390](https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-5-381-390)
6. Патент 2648331 (РФ).
7. Eric C. D. Tan, Dennis Schuetzle, Yimin Zhang, Orion Hanbury, Robert Schuetzle. Reduction of greenhouse gas and criteria pollutant emissions by direct conversion of associated flare gas to synthetic fuels at oil wellheads // *International Journal of Energy and Environmental Engineering*. 2018. №9. P. 305—321. DOI: [10.1007/s40095-018-0273-9](https://doi.org/10.1007/s40095-018-0273-9)

РАЗРАБОТКА ГОМОГЕННОГО КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛЯТОВ ПО РЕАКЦИИ КОЛЬБЕ-ШМИТТА

Кузнецов Н.Ю., Мерзляков Д.А., Алексеев М.С., Максимов А.Л., Белецкая И.П.

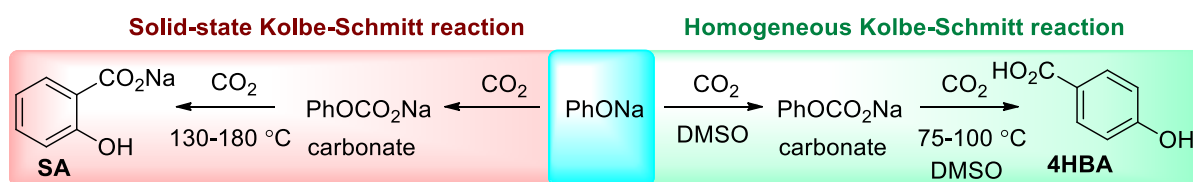
DEVELOPMENT OF HOMOGENEOUS CARBOXYLATION OF PHENOLATES VIA KOLBE-SCHMITT REACTION

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: nkuznff@ips.ac.ru

Снижение количества антропогенного CO₂ в атмосфере является одной из ключевых задач для стабилизации климатических изменений, а с химической точки зрения — это прекрасная возможность развивать новые технологии утилизации CO₂.

Карбоксилирование фенолятов по реакции Кольбе-Шмитта является одним из старейших экономически успешных методов использования CO₂ в промышленности. Таким путем получают салициловую кислоту (SA) до 185 тыс. т/год, а также целый спектр других гидроксисароматических кислот. Как правило, в синтезе используют сухой порошкообразный фенолят натрия, который последовательно переводят в карбонат обработкой CO₂ под давлением и далее нагревают (от 130 до 230°C) до завершения карбоксилирования.



Несмотря на длительную историю, представления о механизме реакции Кольбе остаются дискуссионными и противоречивыми. До настоящего времени не разработаны эффективные каталитические методы карбоксилирования, а жесткие условия проведения реакции исключают использование чувствительных субстратов для тонкого органического синтеза. Также существует неопределенность при воспроизведении экспериментов из-за влияния воды. Мы предположили, что перевод реакции в гомогенные условия мог бы не только облегчить изучение самой реакции, но и позволил бы создать новые способы более мягкого карбоксилирования фенолятов.

В докладе будут представлены результаты нашей работы по гомогенному карбоксилированию в DMSO [1], влиянию различных факторов на реакцию, включая промотирующие добавки, где получается 4-гидроксibenзойная кислота (4HBA).

Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации, грант № 075-15-2024-646.

Литература

1. Merzliakov D.A., Alexeev M.S., Topchiy M.A., Yakhvarov D.G., Kuznetsov N.Y., Maximov A.L., Beletskaya I.P. Development of homogeneous carboxylation of phenolates via Kolbe-Schmitt reaction // *Molecules*. 2025. V. 30(2). P. 248. DOI: [10.3390/molecules30020248](https://doi.org/10.3390/molecules30020248)

**ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРИПЛАСТОВОГО ГОРЕНИЯ ДЛЯ
УВЕЛИЧЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ И ВНУТРИПЛАСТОВОЙ ГЕНЕРАЦИИ
ВОДОРОДА ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ**
Варфоломеев М.А., Халилов А.Р., Садиков К.Г., Емельянов Д.А., Минханов И.Ф.
**IN-SITU COMBUSTION RESEARCH FOR ENHANCED OIL RECOVERY
AND IN-SITU HYDROGEN GENERATION IN HEAVY OIL DEVELOPMENT**

Казанский федеральный университет, Казань

E-mail: mikhail.varfolomeev@kpfu.ru

Трудноизвлекаемые запасы углеводородов рассматриваются как один из перспективных источников для удовлетворения растущего спроса на энергию из-за истощения ресурсов традиционной легкой нефти. Тяжелая нефть является основным видом трудноизвлекаемых запасов. Однако разработка подобных месторождений не так проста, как в случае легких нефтей, за счет высокого энергопотребления, выбросов углекислого газа, серьезных экологических проблем. Сегодня основной технологией, используемой в настоящее время для добычи тяжелой нефти, является закачка пара, применение которой выявляет ряд сложностей: высокие теплотери; ограниченное количество потенциальных для применения коллекторов (глубина до 1500 метров); экологические проблемы, вызванные сжиганием угля или природного газа для получения пара; огромное потребление пресной воды и т. д.

Разработка новых эффективных технологий для освоения месторождений тяжелой нефти является важной задачей. Внутрипластовое горение (ВПГ) может быть многообещающим методом извлечения тяжелой нефти, в ходе которого происходит нагнетание воздуха в пласт для выработки тепла внутри пласта путем сжигания части нефти. В ходе закачки воздуха и окисления нефти происходит образование фронта горения, который позволяет вытеснять нефть в добывающие скважины за счет комбинированного вытесняющего механизма горячей воды, пара и дымовых газов, что, таким образом, позволяет достигать высокого коэффициента нефтеотдачи. При ВПГ отсутствуют теплотери на поверхности и в нагнетательных скважинах за счет выработки тепла непосредственно внутри пласта, что делает эту технологию наиболее энергоэффективным методом добычи тяжелой нефти. Кроме того, в ряде работ и пилотных испытаний было показано, что в ходе происходящих при ВПГ процессов генерируется водород. Однако механизм генерации водорода при окислении нефти представляет собой комплексный многостадийный процесс.

В настоящей работе проведено систематическое исследование процесса окисления различных типов тяжелой нефти. Изучена кинетика протекания всех стадий внутрипластового горения, включающего низкотемпературное и высокотемпературное

окисление с использованием комплекса методом термического анализа, в том числе при высоком давлении. Проанализировано влияние различных иницирующих добавок для снижения температуры начала окисления тяжелой нефти, а также каталитических добавок.

Особое внимание уделено исследованию процессов внутрипластового горения в пористой среде. Выполнено экспериментальное исследование процессов горения и генерации водорода с учетом неравномерного нагрева нефтенасыщенной среды. Выявлены закономерности изменения свойств нефти и количества получаемого водорода от различных параметров протекания процесса. На уникальной научной установке показано, как влияет процесс горения на количество добываемой нефти, ее состав и физико-химические свойства. Исследовано последовательное гидротермальное воздействие с использованием закачки водяного пара и переходом на закачку воздуха в разогретый нефтяной пласт. Показано, что реализация такой технологии позволяет получить максимальный коэффициент извлечения нефти.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (проект № 21-73-30023-П).

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗРАБОТКЕ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

Мацько М.А.

**MODERN TRENDS IN THE DEVELOPMENT OF OLEFIN
POLYMERIZATION CATALYST**

ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: matsko@catalysis.ru

В настоящее время производство полиолефинов в мире приближается к 200 млн т в год. При этом в последние 10 лет объем производства продолжает расти в среднем на 3—5% в год. В России за последние 10 лет наблюдается еще более существенный рост объемов производства полиолефинов (практически в два раза), и эта тенденция сохранится в период до 2030 г.

Одним из ключевых элементов развития технологии получения полиолефинов и развития марочного ассортимента является совершенствование имеющихся и поиск новых каталитических систем. В докладе представлены основные направления исследований в области катализаторов полимеризации олефинов. Отмечены новые возможности развития и внедрения катализаторов полимеризации олефинов в России благодаря открытию Центра пилотирования технологий [1] и началу работ компанией СИБУР по созданию собственного производства катализаторов для различных технологий полимеризации [2].

Литература

1. <https://www.sibur.ru/ru/press-center/news-and-press/sibur-zapustil-pervyy-v-rossii-tsentr-pilotirovaniya-tekhnologiy-v-oblasti-bazovykh-polimerov/>
2. <https://www.sibur.ru/ru/press-center/news-and-press/sibur-nachal-stroitelstvo-krupneyshego-v-rossii-proizvodstva-katalizatorov-dlya-sovremennykh-materialov/>

**СЕЛЕКТИВНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА
НА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ МЕДИ, ЦИНКА И ОЛОВА**

Никитина В.А., Пугач М.А., Файзуллин Р.З.

**SELECTIVE CARBON DIOXIDE ELECTROREDUCTION USING HIGHLY
DISPERSED ELECTRODEPOSITED COPPER, ZINC AND TIN ALLOYS**

Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологий

E-mail: v.nikitina@skoltech.ru

Одним из перспективных подходов к уменьшению концентрации CO_2 в атмосфере является его электрохимическая конверсия в продукты с высокой добавленной стоимостью. Так, используя биметаллические катализаторы на основе меди, цинка и олова [1,2] можно получать как продукты двухэлектронного электровосстановления CO_2 (синтез-газ, формиат/муравьиная кислота), на сегодняшний день являющимися наиболее перспективными соединениями для коммерческого применения процесса электрохимического восстановления CO_2 [3], так и продукты более глубокого восстановления CO_2 , что требует значительно больших энергозатрат для преодоления высоких активационных барьеров многоэлектронных процессов [4]. Однако достигнутая на сегодняшний день селективность и стабильность электрокатализаторов восстановления CO_2 недостаточны для практической реализации реакторов электроконверсии углекислого газа. Кроме того, в большинстве исследований активности и селективности электрокатализаторов на основе сплавов мало внимания уделяется характеристике фазового состава электрокатализаторов, а также вопросам изменения состава поверхности в условиях протекания восстановления CO_2 . Данные аспекты, несомненно, важны для построения корректной интерпретации наблюдаемых трендов зависимости активности/селективности от состава и структуры сплавов.

В настоящей работе рассматриваются материалы Cu-Zn и Cu-Sn, полученные методом электроосаждения в виде высокодисперсных металлических пен (рис. 1) с удельной поверхностью до 10—15 $\text{m}^2/\text{г}$ [5, 6]. На примере сплавов Cu-Zn исследовано влияние степени гетерогенности электрокатализатора на состав продуктов реакции электроконверсии CO_2 . Данные рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии позволили сделать вывод о различной степени микрогетерогенности синтезированных сплавов, а также охарактеризовать изменения состава поверхности сплавов после поляризации электродов при потенциалах восстановления CO_2 в водных растворах. Установлено, что повышение степени неоднородности приводит к росту выхода CO и подавлению реакции выделения водорода (рис. 2). Наличие в структуре Cu-Zn катализатора цинк-обогащенной β -фазы

способствует увеличению селективности по отношению к CO. Продемонстрирована возможность селективного получения смесей CO/H₂ с использованием фазово-расслоенных электрокатализаторов Cu-Zn, а также возможность управления соотношением CO:H₂ при варьировании фазового состава сплава (рис. 2).

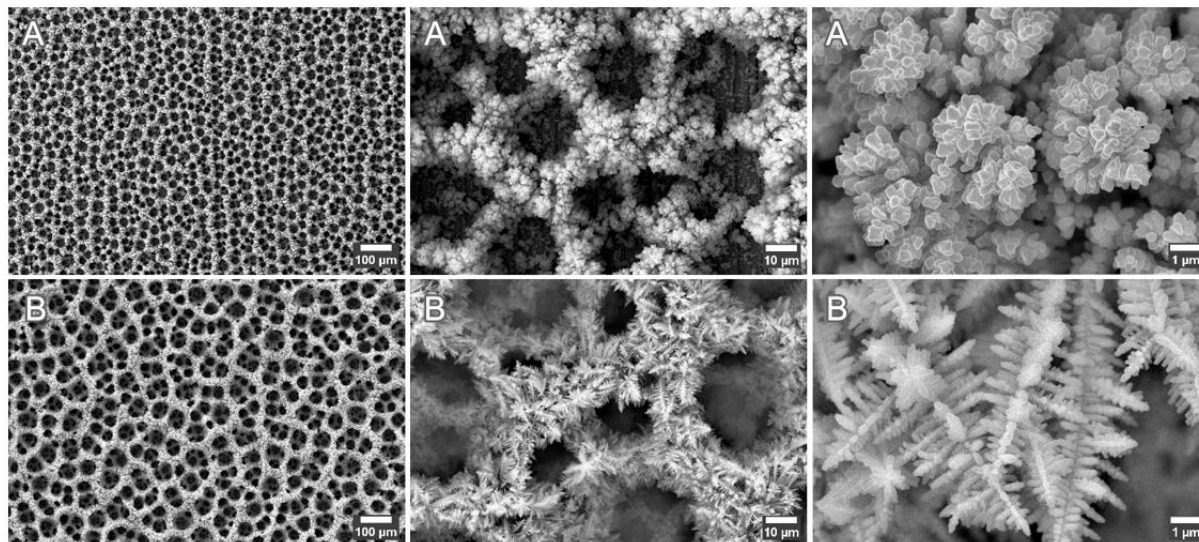


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ металлических пен на основе Cu (A) и Cu₉₇Sn₃ (B) [6].

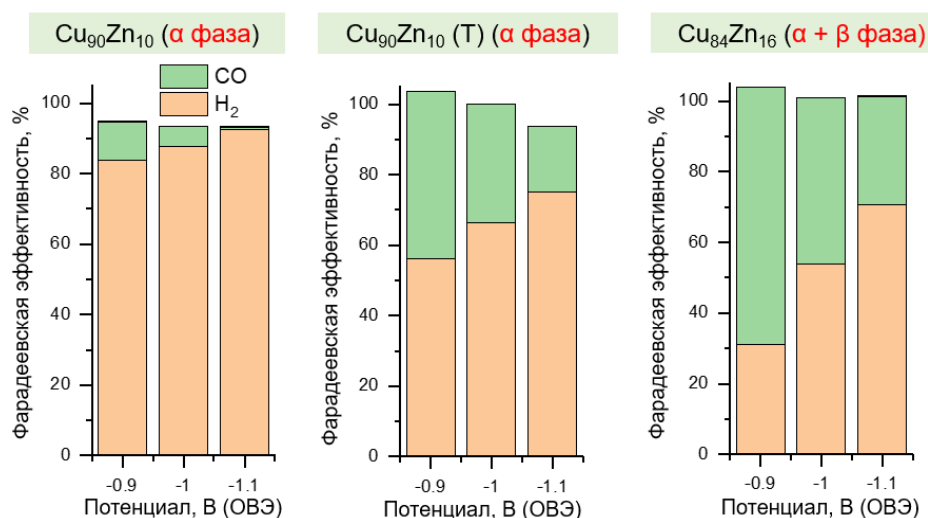


Рис. 2. Продукты восстановления CO₂ на сплавах Cu-Zn различного фазового состава.

На примере сплавов Cu-Sn рассмотрен переход от селективной генерации CO/H₂ при низких (до 8%) содержаниях олова в сплаве к селективному образованию формиата при повышении концентрации олова. Для однофазных твердых растворов олова в меди показана возможность селективного получения смесей CO/H₂ с соотношением компонентов, близким к 1:1 (рис. 3b), в то время как для интерметаллида состава Cu₆Sn₅ возможно получение формиата с селективностью выше 80% как единственного растворимого продукта (рис. 3с). Для разбавленных твердых растворов олова в меди

обнаружено образование также значительных количеств спиртов (этанол, пропанол-1) при более отрицательных потенциалах (рис. 3b) [6].

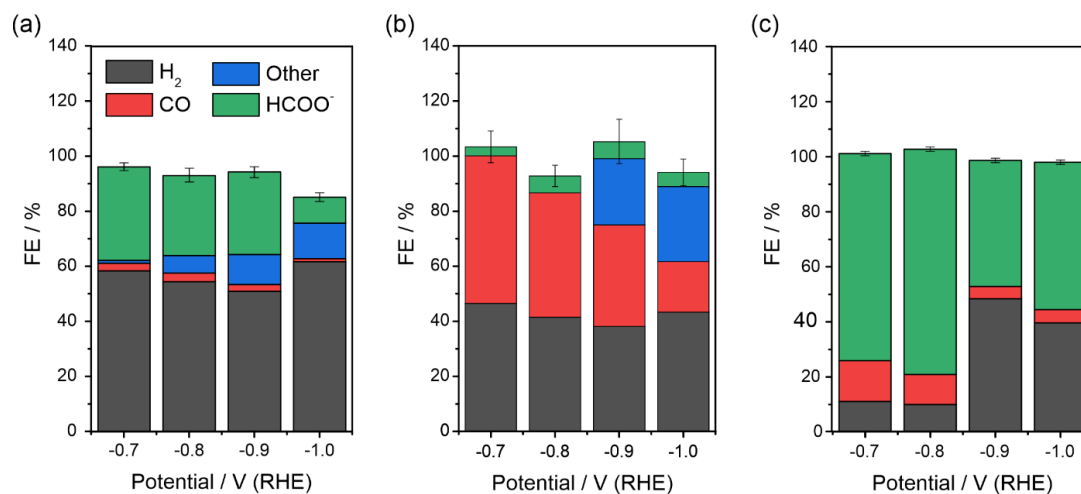


Рис. 3. Продукты восстановления CO_2 на сплавах Cu-Sn различного фазового состава: Cu (a), $\text{Cu}_{97}\text{Sn}_3$ (b), Cu_6Sn_5 (c) [6].

Таким образом, полученные данные свидетельствует о перспективности применения биметаллических электрокатализаторов на основе сплавов меди с цинком и оловом для селективного электровосстановления углекислого газа до C1 продуктов. В работе акцентируется необходимость дальнейших исследований для достижения более глубокого понимания наблюдаемых тенденций селективности/активности сплавных электрокатализаторов.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 22-13-00096). Работа выполнена при поддержке Центра энергетических технологий Сколковского института науки и технологий.

Литература

1. Liu L., Akhoundzadeh H., Li M., Huang H. Alloy catalysts for electrocatalytic CO_2 reduction // *Small Methods*. 2023. V. 7(9). P. e2300482. DOI: [10.1002/smt.202300482](https://doi.org/10.1002/smt.202300482)
2. Ren D., Gao J., Zakeeruddin Sh.M., Gratzel M. Bimetallic electrocatalysts for carbon dioxide reduction // *Chimia*. 2019. Vol. 73. P. 928—935. DOI: [10.2533/chimia.2019.928](https://doi.org/10.2533/chimia.2019.928)
3. Bushuyev O. S., De Luna P., Dinh C.Th., Yao L., Saur G., Van de Lagemaat J., Kelley Sh.O., Sargebt E.H. What should we make with CO_2 and how can we make it? // *Joule*. 2018. V. 2. P. 825. DOI: [10.1016/j.joule.2017.09.003](https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.003)
4. Xu L., Trogadas P., Marc-Olivier C. Nature-inspired electrocatalysts for CO_2 reduction to C_{2+} products // *Advanced Energy Materials*. 2023. V. 13. P. 2302974. DOI: [10.1002/aenm.202302974](https://doi.org/10.1002/aenm.202302974)

5. Zaytsev O.I., Belokozenko M.A., Lakienko G.P., Levin E.E., Nikitina V.A., Istomin S.Ya. Electrochemical evaluation of the real surface area of copper-zinc alloys // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2024. V. 975. ID 118795. DOI: [10.1016/j.jelechem.2024.118795](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118795)
6. Faizullin R.Z., Guskova M.I., Rudnev A.V., Levin E.E., Nikitina V.A., Istomib S.I. Selectivity and activity trends of single-phase copper-tin foam electrocatalysts in CO₂ electroreduction reaction // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2025. Vol. 977. P. 118854. [10.1016/j.jelechem.2024.118854](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118854)

**РАЗРАБОТКА, ПЕРВАЯ ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ И
ДАЛЬНЕЙШЕЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО
КАТАЛИЗАТОРА ВАКУУМНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ БУТАНА**

Климов О.В., Ватутина Ю.В.

**DEVELOPMENT, FIRST INDUSTRIAL IMPLEMENTATION AND
FURTHER IMPROVEMENT OF A DOMESTIC CATALYST FOR
VACUUM DEHYDROGENATION OF BUTANE**

ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: klm@catalysis.ru

Вакуумное дегидрирование *n*-бутана (ДГБ) является одним из основных промышленных способов получения бутадиена-1,3 (дивинила), который является важнейшим мономером в производстве синтетических каучуков общего и специального назначения, синтетических смол и волокон, технических пластиков [1]. Процесс дегидрирования проводится в ректорах с неподвижным слоем гранулированного алюмохромового катализатора при температуре 580—625°C и давлении 0.14—0.26 бар, при этом отмечено две формы дезактивации катализаторов — «обратимая», вызванная блокировкой поверхности катализаторов углеродистыми отложениями, и «необратимая», обусловленная образованием термически стабильных неактивных в катализе форм хрома. Косовые отложения удаляются при циклической работе реактора с продолжительностью цикла реакция — окислительная регенерация ~20 минут, а «необратимая» дезактивация приводит к утрате активности катализатора и его полной замене на свежий каждые 2—3 года. До 2022 г. российские нефтехимические производства использовали в данном процессе исключительно импортные катализаторы, поставки которых после начала СВО и введения Евросоюзом и США антироссийских санкций полностью прекратились, что, с одной стороны, поставило отечественные заводы в критическое положение, а с другой — интенсифицировало отечественные разработки катализаторов. Начиная с 2014 года в ИК СО РАН совместно с ООО «НПК «Синтез» г. Барнаул, проводились исследования особенностей функционирования алюмохромовых катализаторов ДГБ, в ходе которых было установлено определяющее влияние структуры алюмооксидных носителей на активность и стабильность катализаторов [2]. В результате исследований, обобщенных в [3] установлено следующее:

— основной причиной необратимой дезактивации катализаторов ДГБ является образование твёрдого раствора Cr^{3+} в Al_2O_3 , обозначаемого как $\alpha\text{-(Cr,Al)}_2\text{O}_3$;

— для носителей алюмохромовых катализаторов показана двойственная роль льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), которые одной стороны усиливают побочные

процессы коксообразования, с другой — способствуют формированию активных Cr_2O_3 -подобных кластеров, что увеличивает активность и стабильность катализаторов;

— показано, что из носителей различной структуры ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) наибольшую стабильность катализаторов к необратимой дезактивации обеспечивает $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что обусловлено наименьшей подверженностью $\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ к процессам спекания и образования твердых растворов $\alpha\text{-(Cr,Al)}_2\text{O}_3$;

— показано, что обработка катализатора токе воздуха, содержащего 10 об.% водяного пара при 750°C приводит к снижению содержания Cr^{6+} вследствие восстановления олигохромат-ионов в Cr^{3+} , кристаллизации аморфного оксида хрома (III) в $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и тем самым снижает количество кокса, накапливаемого катализатором на стадии дегидрирования и, при небольшом снижении начальной активности резко повышает устойчивость катализатора к необратимой дезактивации;

— каталитические тесты в течении месяца (более 2000 циклов реакция-регенерация) образцов на основе $\text{CrO}_x/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при условиях, максимально приближенным к промышленным для процесса ДГБ, показали перспективность данной каталитической системы и позволили рекомендовать её в качестве прототипа для промышленного использования.

Далее, в результате НИОКР, проведённых совместно ИК СО РАН, ООО «НПК «Синтез», ООО «ФОР-АЛЮМИНА», г. Яровое, ОАО «РУСАЛ Ачинский глиноземный комбинат», г. Ачинск, ОП ООО "РУСАЛ ИТЦ", г. Санкт-Петербург, была разработана технология приготовления катализатора ДГБ, описанная в [4]. В соответствии с данной технологией на производстве ОАО «РУСАЛ Ачинский глиноземный комбинат» наработан основной исходный компонент носителя, а на мощностях ООО «ФОР-АЛЮМИНА» наработана первая партия катализатора ДГБ (ДГБ-1) в количестве 175 т и в июне 2024 г. загружена на первый блок установки ДГБ ООО «ЗапСибНефтехим», где и эксплуатируется по настоящее время. В соответствии с рекомендациями потребителей катализатора, а именно, повышением содержания дивинила в контактном газе и снижением коксообразования, технология была оптимизирована и в 2025 г. наработана и загружена на второй блок установки ДГБ ООО «ЗапСибНефтехим» вторая, аналогичная по массе, партия катализатора, обозначенная как ДГБ-2. Однако, исследовательские работы над катализатором не остановлены, и в 2025 г., в соответствии с пожеланиями ООО «СИБУР» технология прошла дальнейшую оптимизацию, в результате которой появилось следующее поколение отечественного катализатора — ДГБ-3, которое планируется к наработке и промышленному использованию с 2026 г.

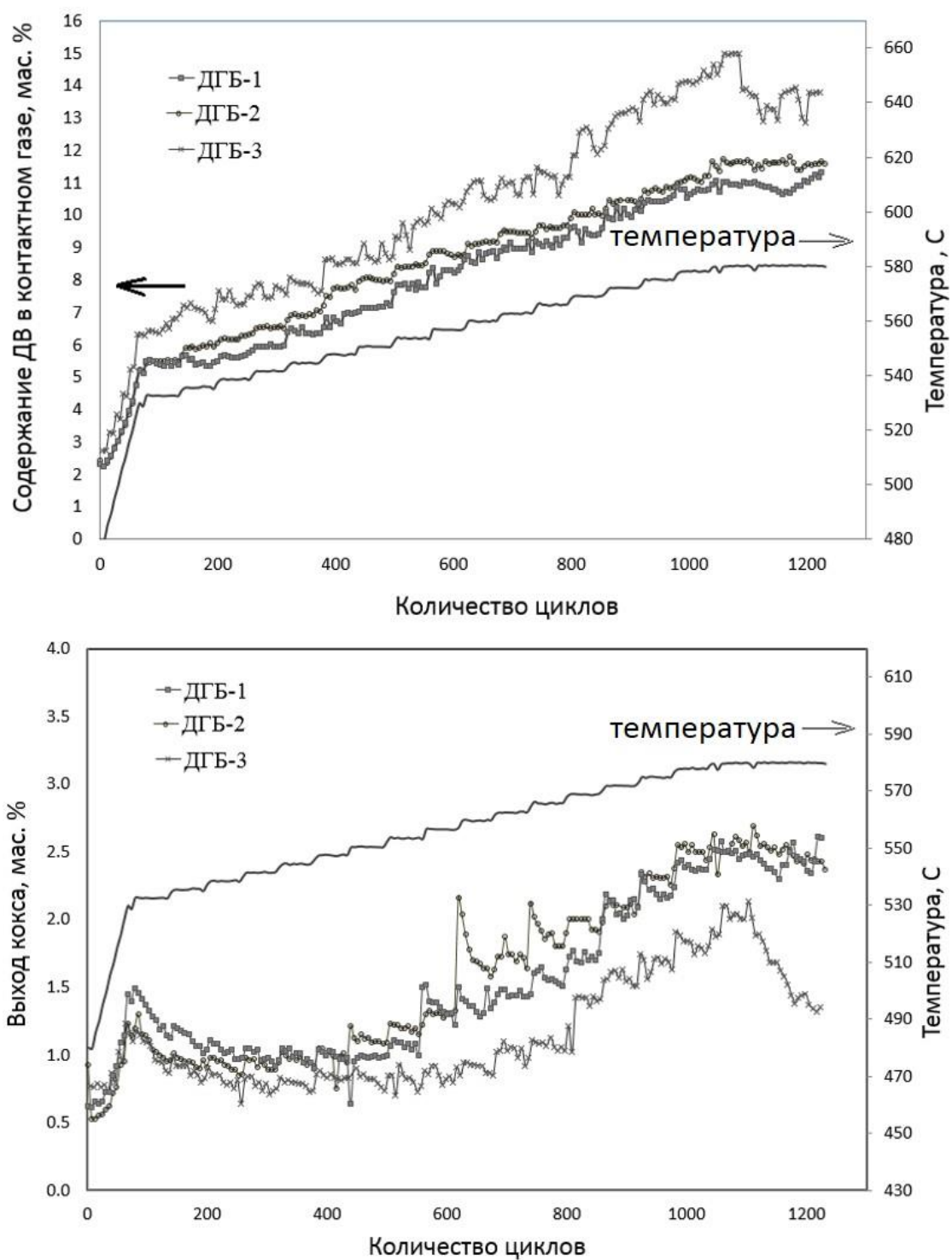


Рис. 1. Зависимость содержания дивинила (ДВ) в контактном газе и выхода кокса от температуры процесса и количества циклов реакция/регенерация.

Поскольку на заводе параметры процесса и выходы продуктов определяются прежде всего производственными планами, не всегда есть возможность сравнивать катализаторы в одинаковых условиях. Для наглядности, на рис. 1 приведены графики

изменения содержания бутадиена в контактном газе и выходов кокса при выводе на режим катализаторов ДГБ-1, ДГБ-2 и ДГБ-3 из промышленных партий на пилотной установке ООО «ФОР-АЛЮМИНА», на одном и тот же промышленном сырье при равных условиях процесса. Из приведённых результатов следует, что при базовой температуре процесса дегидрирования 580°C при переходе от катализатора ДГБ-1 к катализатору ДГБ-3 содержание дивинила в контактном газе возросло с 11.0 до 13.5%, а выход кокса снизился почти в два раза — с 2.3 до 1.2%.

Таким образом, в последние годы разработана и усовершенствована российская технология приготовления алюмохромовых катализаторов, основанная на использовании отечественного сырья, которая обеспечила наши нефтехимические производства катализаторами вакуумного дегидрирования бутана и позволила избежать их зависимость от импорта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках бюджетного проекта Института катализа СО РАН № ББФ FWUR-2024-0037.

Литература

1. Пахомов Н.А. Современное состояние и перспективы развития процессов дегидрирования. Промышленный катализ в лекциях. Москва, Калвис, №6. 2006. 128с.
2. Nazimov D.A., Klimov O.V., Danilova I.G., Trukhan S.N., Saiko A.V., Cherepanova S.V., Chesalov Y.A., Martyanov O.N., Noskov A.S. Effect of alumina polymorph on the dehydrogenation activity of supported chromia/alumina catalysts. // *Journal of Catalysis*. 2020. V. 391. P. 35—47. DOI: [10.1016/j.cat.2020.08.006](https://doi.org/10.1016/j.cat.2020.08.006)
3. Назимов Д. А. Исследование влияния структуры алюмооксидных носителей на активность и стабильность алюмохромовых катализаторов стационарного слоя в реакциях дегидрирования парафинов C₄: дисс. канд. хим. наук: 02.00.15. Новосибирск, 2020. 133 с.
4. Патент № 2828534 Российская Федерация, МПК В01J 21/04. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов в стационарном слое: заявл. 01.04.2024: опубл. 14.10.2024 / Ватутина Ю.В., Климов О.В., Парахин О.А., Пестов В.В., Чернов М.П.

**СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ:
СИНЕРГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К РЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ
ОТХОДОВ И СОЗДАНИЮ ЦЕННЫХ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ**

Кадиев Х.М.

**CO-PROCESSING OF CARBON-CONTAINING WASTE: A SYNERGETIC
APPROACH TO SOLVING THE PROBLEM OF WASTE DISPOSAL AND THE
CREATION OF VALUABLE SECONDARY RESOURCES**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: kadiiev@ips.ac.ru

Бурный рост производства и широкое потребление пластиковых изделий в современном обществе привели к образованию огромного потока пластиковых отходов, загрязнение которыми представляет серьезную угрозу для окружающей среды. Проблема накопления отходов, в особенности полимерных (пластмассы) и резиновых (шины, резинотехнические изделия) приобретает глобальный характер. Ежегодное увеличение объемов образования этих отходов, их складирование и негативное воздействие на окружающую среду делают вопрос их эффективной утилизации крайне актуальным. В 2021 г. мировое производство пластика составило более 390 миллионов тонн, что свидетельствует о высоком и сохраняющемся спросе на пластмассы [1]. При этом 90.2% мирового производства пластмасс было основано на ископаемом топливе, а на долю вторичных пластмасс после потребления и пластмасс на биооснове/био-атрибутивных материалов приходилось соответственно 8.3% и 1.5% мирового производства пластмасс [1].

В России, как и во всем мире, проблема отходов стоит особенно остро. В условиях ограниченности природных ресурсов и стремления к экономике замкнутого цикла, снижение зависимости от первичного сырья (нефти) становится ключевой задачей. В связи с этим, исследование и развитие технологий переработки вторичных ресурсов, в том числе резиновых и полимерных отходов, представляется важным направлением. В докладе рассматриваются современные подходы и перспективы совместной переработки резиновых и полимерных отходов в смеси с тяжелыми остатками нефти, рассматриваемой как эффективный метод утилизации углеродсодержащих отходов и получения ценных продуктов.

В настоящее время применяются различные методы переработки резиновых и полимерных отходов, основанные на отдельной переработке этих материалов. Резина обычно перерабатывается механически (измельчение в крошку), посредством пиролиза или сжигания с целью получения энергии. Полимеры подвергаются механическому

рециклингу (получение гранул), химическому рециклингу (получение мономеров/олигомеров), пиролизу, газификации или сжиганию.

Однако, отдельная переработка имеет ряд ограничений. Во-первых, она экономически неэффективна для смешанных или сильно загрязненных отходов, требующих сложной и дорогостоящей предварительной сортировки. Во-вторых, качество получаемых продуктов часто оказывается недостаточно высоким для использования в широком спектре применений. В-третьих, отдельная переработка может сталкиваться с проблемами диверсификации конечных продуктов, ограничивая возможности их использования.

Концепция совместной переработки подразумевает одновременную или последовательную переработку углеродсодержащих отходов (тяжелые остатки нефти, отходы полимеров и резины) в рамках одного технологического процесса. Этот подход основан на синергетическом эффекте, возникающем при совместной переработке различных типов отходов [3].

Основными предпосылками для синергии являются:

- Взаимодействие при термическом разложении: некоторые полимеры могут выступать в качестве доноров водорода или инициаторов для разложения резины, снижая температуру процесса и увеличивая выход целевых фракций.
- Упрощение сепарации: совместная переработка позволяет снизить необходимость в глубокой отдельной сортировке, что является экономически выгодным.

В настоящее время выделяют три основных направления совместной переработки резиновых и полимерных отходов: механическое, термическое и химическое.

- **Механическая совместная переработка:** этот метод основан на совместном измельчении, смешивании и компаундировании резиновой крошки с полимерами, например, в экструдерах. Получаемые композиционные материалы обладают улучшенными свойствами и могут использоваться в качестве дорожных покрытий, кровельных материалов, спортивных покрытий, модификаторов асфальта и бетона. Преимуществом механической переработки является простота и низкие капитальные затраты. Однако, основной проблемой является совместимость полимеров и резины, а также необходимость активации поверхности для улучшения адгезии.

- **Термическая совместная переработка (сопиролиз, совместная газификация):** этот метод включает совместное высокотемпературное разложение

резиновых и полимерных отходов в отсутствие кислорода (пиролиз) или при его ограниченном доступе (газификация). В результате пиролиза и газификации получают ценные продукты, такие как пиролизное масло (компонент топлива, сырье для нефтехимии), синтез-газ (топливо, сырье для химического синтеза) и пироуглерод (технический углерод, сорбент). Преимуществом термической переработки является возможность переработки смешанных и нечистых отходов, а также получение ценных энергоносителей и химического сырья. Основными проблемами являются оптимизация соотношения компонентов, контроль состава продуктов и утилизация вторичных отходов.

➤ **Химическая совместная переработка:** этот метод основан на реакциях деполимеризации или гидрогенизации смесей отходов в присутствии катализаторов. В результате химической переработки получают низкомолекулярные углеводороды, мономеры и олигомеры. Преимуществом этого метода является высокое качество получаемых продуктов и возможность глубокой переработки отходов [4,5]. Однако, сложность процессов, высокие капитальные и эксплуатационные затраты ограничивают его широкое применение.

Для повышения эффективности совместной переработки резиновых и полимерных отходов необходимо внедрение инновационных технологий и разработок. В частности, перспективными направлениями являются:

- Разработка новых катализаторов для повышения селективности и эффективности термической/химической переработки.
- Использование суперкритических флюидов для мягкого разложения и извлечения ценных компонентов.
- Создание модульных установок для децентрализованной переработки и снижения логистических затрат.
- Интеграция с существующими промышленными процессами, например, добавление пиролизного масла из отходов в качестве сырья на нефтеперерабатывающие заводы.
- Расширение спектра конечных продуктов, от функциональных материалов до специализированных химикатов.

Совместная переработка углеродсодержащих отходов представляет собой многообещающий и экономически целесообразный путь для решения проблемы утилизации отходов и создания ценных ресурсов. Каждое направление (механическое, термическое, химическое) имеет свои преимущества и ниши применения. Дальнейшие

исследования и разработки, особенно в области термokatалитических процессов, будут способствовать расширению масштабов и эффективности совместной переработки, внося вклад в устойчивое развитие и экономику замкнутого цикла.

Литература

1. Plastics Europe. Plastics — the Facts 2022. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub.plastics-the-facts-2022>
2. Scheirs, J. *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*; John Wiley & Sons, 2020. <https://www.wiley.com/enus/Polymer+Recycling%3A+Science%2C+Technology+and+Applications-p-9780471970545> (Обзор методов переработки полимеров)
3. Alzahrani N., Nahil M.A., Williams P.T. Co-pyrolysis of waste plastics and tires; Influence of interaction on product oil and gas composition // *Journal of the Energy Institute*. 2025. V. 118. ID 101908. [10.1016/j.joei.2024.101908](https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101908)
4. Rahimi A., Garcia J.M. Chemical recycling of waste plastics for new material production // *Nature Chemistry*. 2017. V. 9(9). P. 837—849. DOI: [10.1038/s41570-017-0046](https://doi.org/10.1038/s41570-017-0046)
5. Gringoltsa M.L., Dement'eva K.I., Kadieva Kh., Maksimov A.L., Finkel'shtein E.Sh. Chemical conversion of polymer wastes into motor fuels and petrochemical raw materials (A Review) // *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60(4). P. 464—475. DOI: [10.1134/S0965544120070051](https://doi.org/10.1134/S0965544120070051)

**"ОДНОАТОМНЫЕ" КАТАЛИЗАТОРЫ Pd-M (M = Cu, Ag, Au)
СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА В ПИРОЛИЗНОМ
ЭТИЛЕНЕ: ОТ "ХВОСТОВОГО" ГИДРИРОВАНИЯ К "ФРОНТАЛЬНОМУ"**

**Стахеев А.Ю., Машковский И.С., Ваулина А.Е., Марков П.В., Баева Г.Н.,
Смирнова Н.С.**

**"SINGLE ATOM" Pd-M (M = Cu, Ag, Au) CATALYSTS FOR SELECTIVE
HYDROGENATION OF ACETYLENE IN PYROLYSIS ETHYLENE:
FROM TAIL-END TO FRONT-END HYDROGENATION**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

E-mail: st@ioc.ac.ru

Задача селективного гидрирования тройной C—C связи в присутствии большого избытка олефина представляет собой классическую задачу химии каталитических процессов и решается с использованием как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Среди наиболее крупнотоннажных процессов данного класса реакций выделяется селективное гидрирование ацетилена, что связано с его ключевым участием в промышленном процессе предполимеризационной очистки этилена.

К настоящему времени существует две принципиальные технологии гидрирования ацетилена: фронтальная и хвостовая. Характер протекания процессов, реализуемых по данным технологиям, существенно отличаются. Однако подавляющее большинство современных нефтехимических производств разрабатывается согласно фронтальной схеме, для которой характерны более низкие капитальные и операционные затраты. При этом реализация процесса по фронтальной схеме предъявляет гораздо более жесткие требования к используемому катализатору, что обусловлено необходимостью его функционирования в условиях значительного избытка H₂ (H₂/C₂H₂ = 20—40) и присутствии примесей CO (около 0.05%).

Это связано с тем, что, как правило, высокая селективность достигается благодаря тому, что теплота адсорбции (энергия координации) алкина на активном центре катализатора существенно превышает энергию координации соответствующего алкена. В этом случае активный центр оказывается практически недоступен для адсорбции молекулы олефина до тех пор, пока хотя бы минимальное количество алкина присутствует в реакционной среде (термодинамический фактор). Однако при проведении предполимеризационной очистки этилена концентрация остаточного ацетилена не превышать 1 ppm. В этой ситуации термодинамический фактор перестаёт действовать, активный центр освобождается, и неизбежно начинается гидрирование этилена, что резко снижает селективность процесса.

При проведении гидрирования по фронтальной технологии, при значительном избытке водорода, реакции гидрирования этилена в условиях, когда ее протекание не сдерживается присутствием ацетилена, может приводить к выделению огромного количества тепла, переходу процесса в неуправляемый автотермический режим (thermal runaway) и большим потерям этилена.

При решении этой проблемы на первый план выступает кинетический фактор. Активный центр катализатора должен обладать специфической структурой, которая обеспечивает достаточную скорость реакции гидрирования ацетилена, однако при этом скорость гидрирования олефина должна быть минимальной.

Решить эту проблему позволяет использование “одноатомных” сплавных катализаторов, на поверхности которых реакция идёт на центрах Pd_1 (рис. 1), изолированных друг от друга атомами металла малоактивного в гидрировании (Cu, Ag, Au). Такая конфигурация активного центра способствует десорбции этилена и предотвращает его дальнейшего гидрирование.

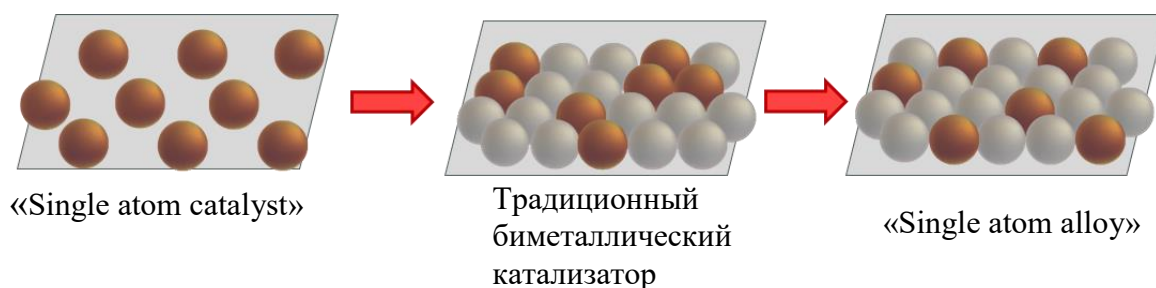


Рис.1. Переход от катализаторов «single atom» к катализаторам «single atom alloy».

Сравнение характеристик классического катализатора гидрирования ацетилена Pd/Al_2O_3 и «одноатомного» катализатора Pd_1Ag_5/Al_2O_3 показывает, что увеличение соотношения H_2/C_2H_2 от 5 (хвостовая схема) до 60 (фронтальная схема) приводит к 20-30 кратному увеличению скорости гидрирования ацетилена на обоих катализаторах (рис. 2). На традиционном катализаторе увеличение скорости гидрирования сопровождается полной потерей селективности в результате гидрирования этилена (рис. 2б), переходом процесса в автотермический режим и перегревом слоя катализатора. На «одноатомном» катализаторе селективность хотя и несколько снижается, но остается на приемлемом уровне и процесс не теряет управляемости (рис. 2б).

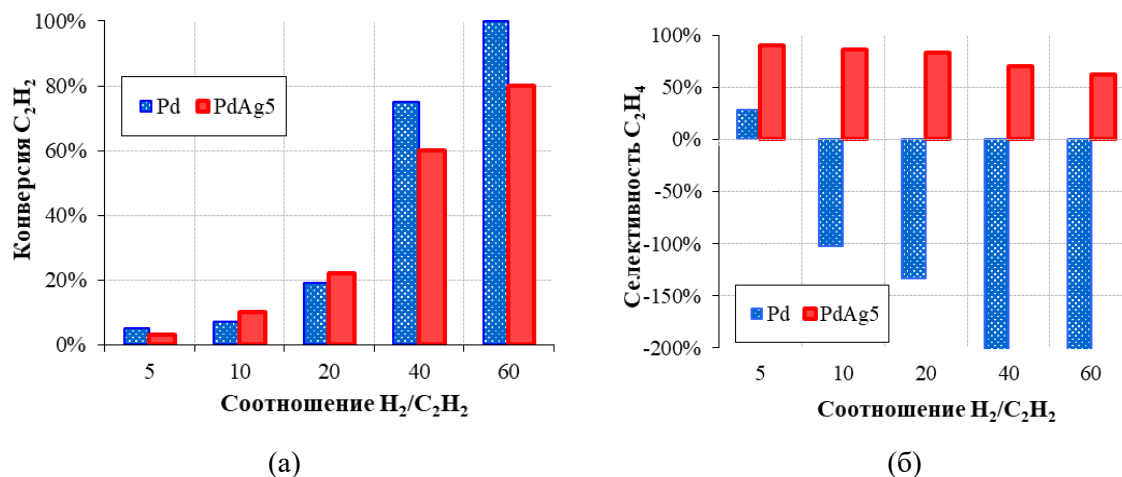


Рис. 2. Зависимость конверсии C_2H_2 при $50^\circ C$ (а) и селективности по C_2H_4 при конверсии $C_2H_2 = 95\%$ (б) от соотношения H_2/C_2H_2 на монометаллическом Pd и «одноатомном» PdAg₅ катализаторах.

Другим чрезвычайно важным фактором, оказывающим значительное влияние на протекание процесса селективного гидрирования во фронтальных условиях, является наличие монооксида углерода в реакционной среде. Это связано с тем, что теплота адсорбции CO существенно превышает теплоту адсорбции этилена и конкурентная адсорбция CO позволяет снизить скорость нежелательной реакции гидрирования этилена и повысить селективность процесса (рис. 3).

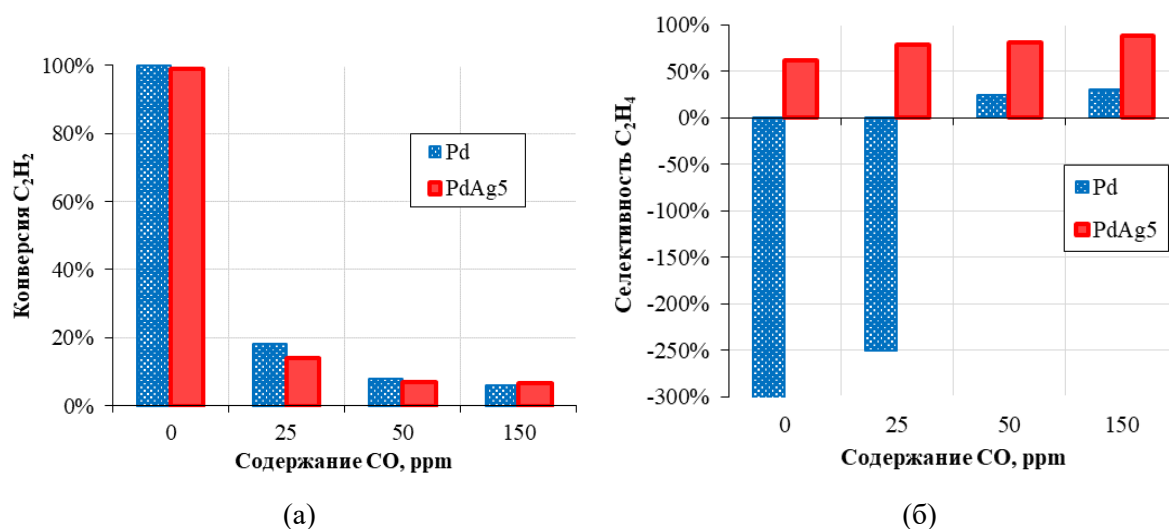


Рис.3. Зависимость конверсии C_2H_2 при $60^\circ C$ (а) и селективности по C_2H_4 при конверсии $C_2H_2 = 95\%$ (б) от количества CO в реакционной смеси на монометаллическом Pd и «одноатомном» PdAg₅ катализаторах.

Однако неизбежные колебания парциального давления CO приводят к тому, что процесс протекает крайне нестабильно. Так, даже кратковременное снижение количества CO до 10—25 ppm, может приводить к многократному ускорению процесса,

потере селективности и перегреву слоя катализатора. На «одноатомных» катализаторах PdM/Al₂O₃ потери селективности незначительны и даже при полном исчезновении СО реакция не теряет управляемости.

Экспериментальные данные показывают, что "одноатомные" катализаторы Pd-M (M = Cu, Ag, Au) позволяют проводить реакцию гидрирования ацетилена с высокой селективностью по этилену и обеспечивают стабильное протекание процесса в условиях «фронтального» гидрирования.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 23-13-00301).

Литература

1. Машковский И.С. Развитие методологии single-atom catalysts в современной катализе // *Успехи химии*. 2023. Т. 92(8). RCR5087. DOI: [10.59761/RCR5087](https://doi.org/10.59761/RCR5087)
2. Zhang S., Wang R., Zhang X., Zhao H. Recent advances in single-atom alloys: preparation methods and application in heterogeneous catalysis // *RSC Advances*. 2024. V.14. P.3936—3951. DOI: [10.1039/D3RA07029H](https://doi.org/10.1039/D3RA07029H)
3. Hannagan R.T., Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C.H. Single-atom alloy catalysis // *Chemical Reviews*. 2020. DOI: [10.1021/acs.chemrev.0c00078](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00078)
4. Марков П.В., Баева Г.Н., Смирнова Н.С., Ваулина А.Е., Мельников Д.П., Машковский И.С. Роль изолированных атомов палладия в катализаторах PdAg/Al₂O₃ для селективного гидрирования ацетилена // *Известия академии наук. Серия химическая*. 2024. Т. 5. С. 1189—1196.

**СПЕЦИФИКА ВЫБОРА НОВЫХ ДЛЯ РЫНКА РФ МАРОК
КАТАЛИЗАТОРОВ АММИАЧНОЙ ЦЕПОЧКИ**

Ковлешенко А.В.

ООО "ПроТех Лаб", Москва

БАРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВЯЗКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕД
Волков А.В., Юшкин А.А., Маркелов А.В., Небеская А.П., Балынин А.В., Лядов
А.С., Грушевенко Е.А., Волков В.В.

BAROMEMBRANE SEPARATION OF VISCOUS HYDROCARBON MIXTURE

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: avolkov@ips.ac.ru

Нефтяная промышленность является ключевым промышленным сектором экономики в условиях стремительно развивающегося современного мира, обеспечивая энергетическую основу для промышленного роста, транспорта и технологий, а также выступая сырьем для смежных отраслей. Ежедневно нефтеперерабатывающие заводы во всем мире перерабатывают около 90 миллионов баррелей нефти, при этом процессы разделения, такие как ректификация, составляют 10—15 % от общего объема глобального энергопотребления [1—3]. В последние годы мембранные технологии — микро- и ультрафильтрация — рассматриваются как перспективная альтернатива традиционной перегонке для разделения вязких углеводородных сред. Поскольку движущей силой этих процессов является градиент давления на мембране, разделение протекает непрерывно в сравнительно мягких условиях без фазовых переходов. Это позволяет осуществлять разделение жидких систем с более низкими энергозатратами по сравнению с традиционной дистилляцией. Дополнительными преимуществами мембранных процессов являются их масштабируемость и простота интеграции как в существующие, так и в новые промышленные технологии.

Вместе с тем одной из ключевых задач при мембранной очистке нефти и тяжёлых нефтепродуктов является снижение содержания асфальтенов, поскольку эти соединения способствуют загрязнению оборудования технологических объектов. Однако фильтрация вязких нефтяных жидкостей остаётся сложной задачей, требующей разработки подходов к фракционированию вязких нефтяных сред. Для решения этой проблемы предлагается серия последовательных стадий фильтрации через мембраны с различными размерами пор (рис. 1).

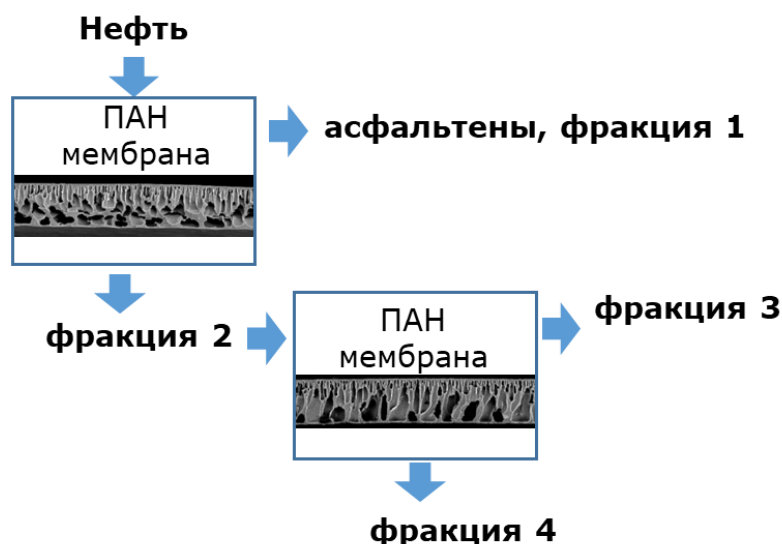


Рис. 1. Мембранный каскад для фракционирования сырой нефти

Отличительной особенностью является использование мембран из одного и того же материала — полиакрилонитрила (ПАН) — на каждой стадии разделения. Данный материал характеризуется высокой химической стойкостью к органическим растворителям, механической прочностью и устойчивостью к загрязнению органическими соединениями. Управляя условиями формирования мембран и составом формовочного раствора, можно получать ПАН-мембраны с широким диапазоном размеров пор, что позволит разделять нефтяные фракции различной степени тяжести.

Существенно возрос интерес исследователей к разработке технологий повторного использования отработанного смазочного масла. В процессе эксплуатации значительно ухудшаются физико-химические и эксплуатационные свойства смазочных материалов, что требует их замены, приводящей к образованию большого объема отходов. Отработанные масла имеют повышенный класс опасности и могут оказывать негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. В этой связи, в рамках реализации концепции циркулярной экономики, отработанные масла должны быть собраны и переработаны в полезные продукты. Традиционные технологии переработки отработанных смазочных масел и их модернизированные варианты являются относительно дорогостоящими из-за высокого энергопотребления и вторичного загрязнения окружающей среды, поэтому в качестве одного из альтернативных подходов исследуются мембранные технологии для микро- и ультрафильтрации отработанных масел.

В работе впервые проводилось исследование разделения отработанного моторного масла (ОММ) с использованием плоской УФ мембраны ПАН [5]. Для

повышения проницаемости мембраны без использования нагрева был предложен способ снижения вязкости масла за счет разбавления низкомолекулярным растворителем, например, толуолом. Для процесса фильтрации была получена мембрана из формовочного раствора с диметилсульфоксидом (ДМСО) методом инверсии фаз индуцированной жидким осадителем NIPS (nonsolvent-induced phase separation). Полученная мембрана характеризовалась средним размером пор 23.1 нм, проницаемостью по воде 54.15 ± 0.34 л/(м²·ч·атм) и по толуолу 16.48 ± 0.15 л/(м²·ч·атм). При фильтрации раствора 100 г/л ОММ в толуоле наблюдалось засорение мембраны: проницаемость была снижена с первоначального значения 2.90 л/(м²·ч·атм), а затем выровнена до 0.75 л/(м²·ч·атм). Тем не менее, очистка мембраны с помощью промывки растворителем позволила восстановить 79% от исходного потока чистого толуола, что свидетельствует о довольно привлекательной устойчивости мембраны к необратимому загрязнению компонентами моторного масла. Элементный анализ состава ОММ до и после фильтрации показал снижение до 96.3% содержания металлов в пермеате, в то время как содержание углерода и водорода осталось неизменным. Согласно данным структурно-группового анализа по масс-спектрам и ЯМР-спектроскопии, процесс ультрафильтрации отработанного моторного масла приводит к снижению доли полициклических нафтеновых углеводородов и увеличению доли насыщенных углеводородов и алкилбензолов, что указывает на улучшение качества масла. Изучение физико-химических свойств отработанного масла и пермеата показало снижение оптической плотности с 1.024 до 0.69, динамической вязкости с 59 до 49 МПа·с и кислотного числа с 0.43 до 0.33 мг КОН/г. Полученные результаты свидетельствуют об удалении различных твердых частиц, продуктов полимеризации и окисления в процессе фильтрации. Таким образом, было продемонстрировано, что ПАН-мембраны способны эффективно удалять основные нежелательные компоненты из отработанного моторного масла, в первую очередь продукты полимеризации и металлы, с возможностью последующей дополнительной очистки и дальнейшего использования очищенного смазочного масла.

С целью исследования путей повышения устойчивости мембран к засорению при фильтрации вязких сред были получены мембраны из ПАН с добавлением в формовочный раствор 1 мас.% наноалмазов (НА). Показано, что внедрение НА в полимерную матрицу способствует увеличению гидрофильности поверхности мембраны, что повышает устойчивость мембраны к засорению. Например, добавление 1 мас.% НА приводило к уменьшению угла смачивания на 27.4° с 65° до 37.6° , при этом

наблюдалось небольшое снижение среднего размера пор с 17.0 до 15.4 нм. Проницаемость модифицированной мембраны при фильтрации растворов 10 и 100 г/л нефти в толуоле была почти в 2 раза выше, чем у немодифицированной мембраны, а проницаемость при фильтрации неразбавленной нефти при добавлении НА увеличилась с 1.23 до 2.41 кг/(м²·ч·атм). Модифицированная мембрана демонстрировала более высокие значения задерживающей способности по асфальтенам. При фильтрации раствора нефти в толуоле (100 г/л) и неразбавленной нефти задержание асфальтенов составило более 99%. Промывка модифицированной НА мембраны, толуолом позволила восстановить 75—98% от исходного потока чистого растворителя, что говорит о высокой устойчивости мембраны к засорению. Полученный результат демонстрирует возможность эффективного использования модифицированных мембран для баромембранного фракционирования нефтей без разбавления низкомолекулярным растворителем [6].

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 24-63-00026 и в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Han J., Forman G.S., Elgowainy A., Cai H., Wang M., DiVita V.B. A comparative assessment of resource efficiency in petroleum refining // *Fuel*. 2015. V. 157. P. 292—298. DOI: [10.1016/j.fuel.2015.03.038](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.038)
2. Sholl D.S., Lively R.P. Seven chemical separations to change the world // *Nature*. 2016. V. 532. No. 7600. P. 435—437. DOI: [10.1038/532435a](https://doi.org/10.1038/532435a)
3. Nebesskaya A.P., Balynin A.V., Yushkin A.A., Markelov A.V., Volkov V.V. Ultrafiltration separation of crude oil and waste oil // *Membranes and Membrane Technologies*. 2024. V. 14(5). P. 350—356. DOI: [10.1134/S2517751624600821](https://doi.org/10.1134/S2517751624600821)
4. Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н., Кадиева М.Х. Синтез и применение наночастиц полифункционального катализатора для гидроконвессии природного битума // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53(5). С. 337—348.
5. Nebesskaya A., Kanateva A.Yu., Borisov R.S., Yushkin A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. Polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for separation of used engine oil // *Polymers*. 2024. V. 16(20). P. 2910. DOI: [10.3390/polym16202910](https://doi.org/10.3390/polym16202910)
6. Yushkin A.A., Nebesskaya A.P., Balynin A.V., Volkov A.V. Oil deasphalting using filtration through PAN membranes with ultra-low pore size // Сборник тезисов 9th International Conference on Organic Solvent Nanofiltration. 2024. P. 23.

**ОПЫТ РАЗРАБОТКИ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ВЗАИМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ**

Карпова Т.Р., Лавренов А.В., Моисеенко М.А., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И.

**EXPERIENCE IN DEVELOPING MOLYBDENUM-CONTAINING
CATALYSTS FOR INTERCONVERSIONS OF LIGHT ALKENES**

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск
ФИЦ Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Омск
E-mail: ktr@ihcp.ru*

Пропилен относится к критически важным видам сырья в нефтехимической промышленности и занимает второе место среди алкенов по объему производства, уступая по этому показателю только этилену. В промышленности пропилен преимущественно получают в процессах пиролиза и каталитического крекинга, в которых он образуется наряду с другими ненасыщенными углеводородами. В то же время ежегодно наблюдается увеличение мирового спроса на пропилен, который стабильно превышает объемы его производства. В связи с этим повышается значимость высокоселективных методов получения пропилена (дегидрирование пропана, дегидратация метанола, метатезис), развитие и промышленное распространение которых позволит устранить имеющийся дефицит.

Интересно, что источником пропилена может служить непосредственно этилен, объёмы производства которого в разы превышают выработку пропилена. Превращение этилена в пропилен можно осуществить с помощью последовательного проведения реакций димеризации этилена, изомеризации полученного бутена-1 в бутены-2 и метатезиса последних с этиленом. При практической реализации подобного процесса сегодня используют несколько последовательно соединенных реакторов, каждый из которых загружен отдельным катализатором, способным обеспечивать протекание соответствующей стадии общего процесса.

Для упрощения технологической схемы процесса, а также сокращения капитальных и эксплуатационных затрат представляется целесообразным осуществлять превращение этилена в пропилен в одном реакторе в присутствии одного полифункционального катализатора, характеризующегося наличием активных центров различной природы. В рамках такого подхода полифункциональный катализатор превращения этилена в пропилен должен содержать активные компоненты для димеризации этилена (соединения никеля или палладия), метатезиса (оксиды рения, вольфрама или молибдена) и кислотные центры, обеспечивающие протекание реакций изомеризации. В данной работе рассмотрены возможности использования

молибденсодержащих систем в качестве основы полифункциональных катализаторов взаимных превращений лёгких алкенов.

Исследование Pd-, Mo- и Ni-, Mo-содержащих катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, показало, что высокую активность в превращении этилена обеспечивают образцы, содержащие стабильные окисленные формы палладия или связанные с поверхностью носителя катионы никеля в октаэдрической координации.

При изучении каталитических свойств Ni-, Mo-содержащих систем на основе различных оксидных носителей была установлена корреляция между состоянием нанесенных компонентов и активностью, селективностью в процессе превращения этилена в пропилен. Так, максимальный выход пропилена 51—52 мас.% при степени превращения этилена 75—77 % обеспечивает применение катализаторов на основе гамма-оксида алюминия и боратсодержащего оксида алюминия. Данные катализаторы отличаются не только формированием октаэдрически координированных катионов Ni^{2+} , связанных с кислотными центрами поверхности носителя, но и наличием высокодисперсных частиц полимолибдатных соединений, а также Бренстедовских кислотных центров средней силы.

Также было изучено влияние условий процесса превращения этилена в пропилен (температура, массовая скорость подачи сырья) на выход продуктов, активность и стабильность катализатора $NiO-MoO_3/Al_2O_3$. Установлено, что с ростом температуры степень превращения этилена увеличивается, достигая максимальных значений при 150—250°C. При этом содержание пропилена в продуктах реакции с ростом температуры уменьшается, а содержание побочных продуктов увеличивается. Показано, что с ростом массовой скорости подачи сырья степень превращения этилена и выход пропилена снижаются. Установлены оптимальные условия проведения процесса (150°C и 0.25 ч⁻¹), обеспечивающие стабильный выход пропилена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект FWUR-2024-0039. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

**СОСТАВ ОСТАТОЧНОГО ПРОДУКТА КОМБИНИРОВАННОГО
ТЕРМО- И ГИДРОКРЕКИНГА ГУДРОНА В СУСПЕНЗИОННОЙ ФАЗЕ**

Якубов М.Р.¹, Идрисов М.Р.², Храмов А.А.², Сафин Д.Х.³

**COMPOSITION OF THE RESIDUAL PRODUCT OF COMBINED THERMO-
AND HYDROCRACKING OF VACUUM RESIDUE IN THE SUSPENSION PHASE**

¹*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань*

E-mail: yakubovmr@mail.ru

²*АО «ТАИФ-НК», Нижнекамск*

³*АО «ТАИФ», Казань*

При переработке тяжелого нефтяного сырья (ТНС) все более востребованы процессы полной конверсии сырья в дистилляты без образования нефтяных остатков и кокса. Значительное содержание асфальтенов и смол в ТНС является основной причиной образования продуктов уплотнения (кокса) в термokatалитических процессах, что приводит к быстрой дезактивации традиционных катализаторов на носителе и обуславливает жесткие ограничения к свойствам исходного сырья [1—3]. Гидрокрекинг в суспензионной фазе является одним из вариантов преодоления подобных ограничений, в основном за счет усиления реакций гидрирования в присутствии диспергированных катализаторов с большей удельной площадью поверхности [4—6]. Процессы, основанные на различных вариантах гидрокрекинга тяжелого нефтяного сырья и остатков в присутствии суспензионных мелкодисперсных катализаторов, представили различные компании [7].

В последние годы на нефтеперерабатывающем заводе АО «ТАИФ-НК» реализован уникальный процесс комбинированного термо- и гидрокрекинга гудрона в суспензионной фазе, который позволяет достигать выхода светлых нефтепродуктов до 98.2% и глубины переработки до 98.6%. Технология отличается от других вариантов гидрокрекинга наличием отдельного реакторного блока, работающего с суспендированным слоем добавки, адсорбирующей на своей поверхности асфальтены, смолы, гетероатомные компоненты и соединения металлов, что позволяет очистить сырье от нежелательных компонентов и на следующей стадии использовать традиционный гидрокрекинг со стационарным слоем катализатора для получения товарных топливных нефтепродуктов. На первой стадии процесса при температуре 430—470°C и давлении 200—210 атм. в присутствии специальной угольной добавки без каталитического воздействия получается очищенный от соединений металлов гидрогенизат, а также 2—3% (на сырье) концентрированного остатка гидрокрекинга гудрона (КОГГ), который представляет собой твердый непластичный (при комнатной

температуре) материал, в котором содержание основных компонентов (углеводороды, смолы, асфальтены) существенно отличается от исходного гудрона (табл. 1).

Таблица 1. Компонентный состав КОГГ и гудрона

Объект	Содержание, мас. %				
	Карбены+ карбоиды	Компоненты SARA-анализа			
		Saturates	Aromatics	Resins	Asphaltenes
КОГГ	13.9	10.6	23.0	3.9	48.6
Гудрон	-	19.8	57.7	12.2	10.3

Сопоставительный анализ компонентов КОГГ с использованием различных инструментальных методов анализа (ИК-спектроскопия, ГХМС, масс-спектрометрия МАЛДИ, элементный анализ, ТГА, ЭПР и ААС) позволил выявить их основные особенности состава и структуры в сравнении с соответствующими компонентами в исходном гудроне.

ГХМС-анализ насыщенной (Saturates) фракции КОГГ позволил выявить в составе образца н-алканы (37.2%), гопаны (19.1%), алкены (1.5%) и полициклические ароматические углеводороды (42.2%). Среди н-алканов идентифицированы гомологии C_{30} - C_{38} с максимальным содержанием, приходящимся на тетратриаконтан ($C_{34}H_{70}$, 15.4%). Алкены представлены углеводородами C_{18} - C_{22} . Среди ароматических углеводородов выявлены только тетраарены (пирен, хризен, бензантрацен) и их C_1 - C_4 -алкилпроизводные.

В составе ароматической (Aromatics) фракции КОГГ обнаружены только полиароматические углеводороды, что согласуется с масс-спектром фракции, в котором наиболее интенсивные пики находятся в области значений m/z соответствующих молекулярных ионов. Обнаруженные соединения относятся к ароматическим углеводородам и их алкилпроизводным с числом конденсированных бензольных колец от 4 (метилхризен, $C_{19}H_{14}$) до 7 (коронен, $C_{24}H_{12}$). Компонентом с максимальной концентрацией является бензперилен (49.3% от суммарной площади пиков всех идентифицированных соединений). Следует отметить, что идентифицировать удалось лишь часть самых легких углеводородов. Молекулярная масса самого тяжелого идентифицированного углеводорода (коронен) равна 300 г/моль, однако на масс-спектрах электронной ионизации (рис. 1) и MALDI-TOF (рис. 2) присутствуют гораздо более тяжелые компоненты. Вклад компонентов с молекулярным весом ≤ 300 г/моль в общую площадь масс-спектра MALDI-TOF ароматической фракции КОГГ не превышает 13%.

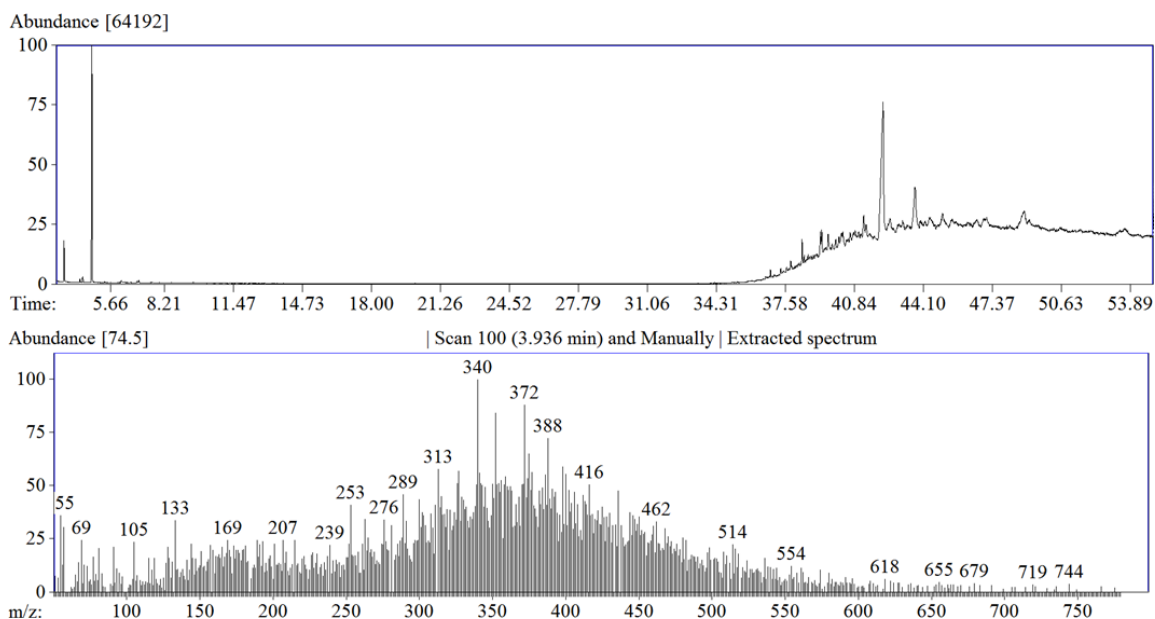


Рис. 1. ГХМС хроматограмма по полному ионному току (верх) и масс-спектр ЕІ (низ) ароматической фракции КОГГ. Интенсивные пики в левой части хроматограммы относятся к растворителям.

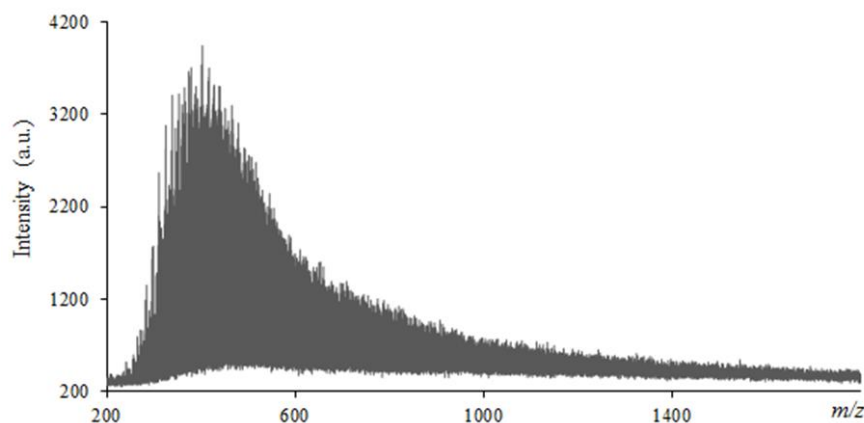


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектр ароматической фракции КОГГ.

Полученные результаты позволяют выявить ряд основных изменений и в составе асфальтенов и смол КОГГ. По аналогии с другими процессами гидрокрекинга в асфальтенах происходит отрыв боковых алкильных цепей, что приводит к образованию разнообразных углеводородных радикалов. Кроме того, в условиях локального недостатка водорода возникают условия для процессов поликонденсации с образованием вторичных асфальтенов с катаконденсированными полиароматическими структурами, которые считаются предшественниками кокса [11]. Молекулярная масса остаточных асфальтенов уменьшается при удалении алкильных боковых цепей, что приводит к более узкому молекулярно-массовому распределению. Полученные новые данные показали, что изменение молекулярно-массового распределения смол КОГГ имеет аналогичную с асфальтенами тенденцию. В этом случае также не исключен

вариант образования вторичных смол за счет конденсационных процессов из би- и трициклических ароматических радикалов. По содержанию ванадия и никеля показано значительное снижение данного показателя в асфальтенах и смолах КОГГ по сравнению с соответствующими компонентами гудрона, что связано с адсорбцией металлокомплексов ванадила и никеля на поверхности добавки. Результаты исследования позволяют предположить, что в составе асфальтенов и смол КОГГ в основном присутствуют новообразованные за счет поликонденсации компоненты, а также определенные полиароматические структуры, которые не могут быть конвертированы в дистилляты.

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта (Соглашение № 19/2024-ФИП) на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

Литература

1. Максимов А.Л., Зекель Л.А., Кадиева М.Х., Гюльмалиев А.М., Дандаев А.У., Батов А.Е., Висалиев М.Я., Кадиев Х.М. Оценка активности дисперсных катализаторов в реакциях гидрокрекинга углеводородного сырья // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59(5). С. 516—523. DOI: [10.1134/S0028242119050101](https://doi.org/10.1134/S0028242119050101)
2. Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Парунин П.Д., Семейкина В.С., Пармон В.Н. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. №9. С. 981—999. DOI: [10.1070/RCR4486](https://doi.org/10.1070/RCR4486)
3. Pham D.V., Nguyen N.T., Kang K.H., Seo P.W., Yun D., Phan P.D., Park Y.K., Park S. Comparative study of single-and two-stage slurry-phase catalytic hydrocracking of vacuum residue for selective conversion of heavy oil // *Catalysis Today*. 2024. V. 426. P. 114391. DOI: [10.1016/j.cattod.2023.114391](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114391)
4. Al-Attas T.A., Ali S.A., Zahir M.H., Xiong Q., Al-Bogami S.A., Malaibari Z.O., Hossain M.M. Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts // *Energy Fuels*. 2019. V. 33(9). P. 7917—7949. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.9b01532](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01532)
5. Prajapati R., Kohli K., Maity S.K. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review // *Fuel*. 2021. V. 288. P. 119686. DOI: [10.1016/j.fuel.2020.119686](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119686)
6. Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y.P., Lee C.W. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. V. 27. P. 12—24. DOI: [10.1016/j.jiec.2015.01.011](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.01.011)
7. Kapustin V., Chernysheva E., Khakimov R. Comparison of moving-bed catalytic tar hydrocracking processes // *Processes*. 2021. V. 9(3). P. 500. DOI: [10.3390/pr9030500](https://doi.org/10.3390/pr9030500)

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ В ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**
Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А., Баёв Е.И.
**PROSPECTS FOR THE USE OF N-HYDROXYPHthalIMIDE CATALYSTS
IN THE PROCESSING OF PETROCHEMICAL RAW MATERIALS**

Ярославский государственный технический университет, Ярославль

E-mail: kurganovaea@ystu.ru

Практическое значение процессов окисления в промышленности основного органического и нефтехимического синтеза очень велико. Это обусловлено ценностью соединений, получаемых на основе данных превращений (спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, α -оксиды, гидропероксиды). На основе этих соединений осуществляется производство полимерных материалов, пластификаторов, фармацевтических препаратов, а также они являются промежуточными продуктами органического синтеза, растворителями. Еще одной причиной является широкое многообразие реакций окисления, к которым способны многие органические вещества, в том числе углеводороды всех классов.

В настоящей работе рассмотрено жидкофазное аэробное окисление алкиларенов до гидропероксидов. Эти процессы составляют основу ряда крупнотоннажных нефтехимических производств, а также перспективных методов получения разнообразных кислородсодержащих органических соединений — акилфенолов, циклических и алифатических кетонов, которые находят широкое применение в синтезе материалов, обладающих комплексом ценных свойств.

Подробно изучены и широко реализованы в промышленности кумольный метод получения фенола и ацетона, совместный синтез стирола и оксида пропилена («Халкон-процесс»). Расширить это важное направление получения продуктов органического синтеза можно при использовании других алкиларенов и их гидропероксидов. Поэтому научный и практический интерес представляет применение изопропилтолуола, изопропилксилолов и *пара-трет*-бутилкумола в синтезе крезолов, ксиленолов, *пара-трет*-бутилфенола — ценных продуктов органического синтеза. Наряду с усовершенствованием и разработкой методов получения фенолов, базирующихся на окислительных превращениях кумола и его производных до гидропероксидов, в настоящее время активно ведется поиск альтернативных способов их синтеза. В определенной степени решению этой проблемы отвечает разработка процессов совместного получения (алкил)фенолов и циклогексанона.

Ключевая стадия перечисленных выше процессов — аэробное окисление алкиларенов до соответствующих гидропероксидов, особенностью которой является низкая конверсия и скорость окисления углеводородов, именно на данной стадии образуется основное количество побочных продуктов, что снижает экономическую эффективность всего процесса в целом. Несмотря на значительный практический опыт эксплуатации этих производств, а также выполнение огромного количества научно-исследовательских работ, загадки гидропероксидного жидкофазного окисления и поныне разгаданы далеко не полностью, и остаются одними из главных и труднорешаемых для специалистов, работающих в этой области.

Более двадцати лет назад наметились принципиально новые тенденции в развитии процессов жидкофазного окисления, связанные с применением в качестве катализатора органических соединений — *N*-гидроксифталимида и его аналогов [1—4].

Комплекс проведённых нами исследований [5] подтвердил высокую эффективность использования *N*-гидроксифталимида и его производных при жидкофазном аэробном окислении циклогексана, циклогексанола и широкого ряда алкилароматических углеводородов до соответствующих кислородсодержащих органических соединений. Установлено, что данные каталитические системы повышают конверсию исходного сырья, скорость и селективность образования целевых продуктов, и при всём этом не участвуют в разложении гидропероксида. Обеспечение высокой конверсии углеводорода за один подход может значительно сократить энергоёмкость соответствующих производств, так как именно на выделение и рецикл непревращённого сырья приходится основная часть энергозатрат.

Всё изложенное выше подтверждает перспективность фталимидных катализаторов и их уникальные свойства, которые они проявляют в процессах окислительных превращений углеводородного сырья.

Литература

1. Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2001. V. 343(5). P. 393—427. DOI: [10.1002/1615-4169\(200107\)343:5<393::aid-adsc393>3.0.co;2-k](https://doi.org/10.1002/1615-4169(200107)343:5<393::aid-adsc393>3.0.co;2-k)
2. Masui. M. Recent Advances in Electro organic Synthesis. New York: Marcel Dekker — 1989 — P. 137—144.
3. Recupero F., Punta C. Free radical functionalization of organic compounds catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide // *Chemical Reviews*. 2007. V. 107(9). P. 3800—3842. DOI: [10.1021/cr040170k](https://doi.org/10.1021/cr040170k)

4. Melone L., Punta C. Liquid phase aerobic oxidation catalysis: Industrial Applications and Academic Perspectives. 2016. P. 253—265. DOI: [10.1002/9783527690121](https://doi.org/10.1002/9783527690121)
5. Курганова Е.А., Баёв Е.И., Кабанова В.С., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А. Катализаторы процессов окисления N-гидроксифталимид и его аналоги// *Neftegaz.ru*. 2024. №5. С.22—31.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖЕК НА
ОСНОВЕ БИОУГЛЕЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ И КОРЫ**
Кузнецов Б.Н.^{1,2}, Микова Н.М.¹, Агеев Я.И.¹, Иванов И.П.¹, Жижаяев А.М.¹
**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POROUS CARBON SUBSTRATES BASED ON
BIOCHAR FROM WOOD AND BARK**

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

E-mail: bnk@icct.ru

²*Сибирский федеральный университет, Красноярск*

В последние годы резко возрос интерес к синтезу катализаторов на основе биоуглей, получаемых термохимическими превращениями биомассы [1]. Такие уникальные свойства биоуглей, как наличие различных функциональных групп, регулируемая пористая структура, большая площадь поверхности, устойчивость в щелочной и кислотной среде открывает широкие перспективы для их использования в процессах переработки биомассы [2]. Кроме того, катализаторы, приготовленные из возобновляемой биомассы вносят вклад в снижение углеродного следа при производстве химических продуктов из биомассы [3].

Разнообразные катализаторы на основе биоуглей (включая кислотно-модифицированные биоугли, биоугли с нанесенными металлами и оксидами металлов, биоугли, модифицированные гетероатомами) всё шире применяются в реакциях гидролиза, гидрирования, окисления, гидродеоксигенации и этерификации биомассы и её компонентов.

Твердые кислотные катализаторы на основе биоуглей с кислотными центрами Брендстеда или Льюиса могут заменять минеральные кислоты в процессах гидролиза [4]. Биоуголь может также служить в качестве углеродной подложки, повышающей дисперсность нанесенных кислот Льюиса (SnO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) [5], а также переходных металлов, например, Pd [6].

Биоугли могут быть получены из растительной биомассы с использованием различных термохимических процессов; таких как гидротермальная карбонизация, пиролиз, газификация и торрефикация [7, 8]. Гидротермальная карбонизация является предпочтительным методом для влажной биомассы и включает её обработку субкритической водой при 180—250°C в течение 5—240 мин под давлением [9]. Углеродный материал, полученный гидротермальной карбонизацией биомассы получил название гидроуголь, и он имеет слабо развитую пористую структуру. Для повышения пористости биоуглей используют методы физической и химической активации [10].

В последние годы интенсивно развиваются исследования по использованию углеродных аэрогелей (УА), получаемых из возобновляемого биосырья, для приготовления катализаторов [11—14].

В настоящей работе для получения пористых углеродных подложек были использованы два подхода: гидротермальная карбонизация древесины осины с последующей химической активацией и карбонизация биоугля из коры лиственницы, пропитанного щелочным раствором целлюлозы.

Изучено влияние условий гидротермальной карбонизации древесины осины и последующей термохимической модификации полученных гидроуглей.

Гидроугли получали гидротермальной карбонизацией древесины осины при повышенном давлении и температуре в течение 8 ч. Выходы гидроуглей, полученные при 180°C, 210°C, 230°C и 240°C, (НС-180, НС-210, НС-230 и НС-240) составили 69.1%, 56.4%, 45.6% и 46.5%, соответственно.

Для развития пористой структуры образцы гидроуглей НС-180 и НС-230 были активированы КОН, $K_3[Fe(CN)_6]$ и $Fe(NO_3)_3$ при температуре 800°C.

Строение гидроуглей исследовано с помощью методов РФА, ИКС, СЭМ, химического и элементного анализа. Установлено, что по мере повышения температуры гидротермальной обработки биомассы происходит деполимеризация гемицеллюлоз и целлюлоз и конденсация образовавшихся низкомолекулярных соединений с получением псевдолигнина, который образует микросферы на поверхности.

По данным метода БЭТ удельная поверхность подложек на основе гидроуглей варьируется от 199 до 1381 м²/г и объем пор от 0.21 до 0.8 см³/г.

Методом СЭМ установлено, что микросферы, образовавшиеся из псевдолигнина сохраняются на поверхности подложек в виде углеродных микросфер после активации. Методом РФА идентифицирован фазовый состав графитизированных образцов, определена степень их графитизации.

Активация гидроуглей КОН позволила достичь наиболее высокой удельной поверхности (1381 м²/г), тогда как нитрат железа способствует преобразованию углерода в устойчивую графитовую форму, но с более низкой удельной поверхностью (199 м²/г). Активация гидроугля $K_3[Fe(CN)_6]$, который имеет в своем составе как атомы калия, так и железа, позволила получить частично графитовую углеродную подложку с более высокой удельной поверхностью (586 м²/г), чем в случае использования $Fe(NO_3)_3$.

Путем обработки пористых подложек на основе гидроуглей серной и хлорсульфоновой кислотами получены твердые кислотные катализаторы.

В ходе магнитных измерений, было установлено, что железосодержащие образцы гидроуглей обладают магнитным гистерезисом. По петлям гистерезиса были рассчитаны коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность образцов. Намагниченность насыщения образцов составила 0.44—1.55 ед/г, что позволяет эффективно отделять подложки от жидкой среды с помощью магнита.

Предложен метод получения пористых углерод-углеродных композитных материалов, основанный на пиролизе при 800°C биоугля из коры лиственницы, пропитанного щелочными растворами целлюлозы из древесины ели. Установлено влияние температуры получения биоугля (400, 600 и 800°C) и содержания растворенной целлюлозы (10 и 20 мас.%) на морфологию, пористые характеристики и адсорбционные свойства полученных углерод-углеродных композитов.

Наиболее высокую удельную поверхность (568 м²/г) и развитую микро-/мезопористую структуру имеет композит, полученный пиролизом биоугля КЛ-400, пропитанный 20% раствором целлюлозы (образец КЛ-400/Ц-20). По данным метода СЭМ, этот композит содержит углеродные волокна, распределенные как по поверхности биоугля КЛ-400, так и в его порах.

При использовании биоуглей, полученных при температурах 600 и 800°C, происходит формирование из целлюлозного компонента малопористой углеродной пленки, что снижает удельную поверхность полученного композита. Удельная поверхность образцов с содержанием целлюлозы 20 мас.% снижается до 108 м²/г (КЛ-600) и 54 м²/г (КЛ-800). Более существенное снижение удельной поверхности наблюдается для углеродных образцов, содержащих 10 мас% целлюлозы — 57 м²/г (КЛ-600) и 15 м²/г (КЛ-800). Элементный состав поверхности углеродных композитов и фазовый состав минеральных включений охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгено-флюоресцентного анализов. Углерод-углеродные композиты способны адсорбировать краситель метиленовый синий, причем наиболее эффективным является образец КЛ-400/Ц-20 (80.6 м²/г).

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 25-13-20007 (<https://rscf.ru/project/25-13-20007/>), гранта Красноярского краевого фонда науки.

Литература

1. Yuan X., Cao Y., Li J., Patel A.K., Dong C.D., Jin X., Gu C., Yip A.C.K., Tsang D.C.W. Recent advancement and challenges in emerging applications of biochar-based catalysts // *Biotechnology Advances*. 2023. V. 67. ID 108181. DOI: [10.1016/j.biotechadv.2023.108181](https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2023.108181)
2. Chen S.S., Cao Y., Tsang D.C., Tessonnier J.-Ph., Shang J., Hou D., Shen Zh., Zhang Sh., Ok Y.S., Wu K.C.-W. Effective dispersion of MgO nanostructure on biochar support as a basic catalyst for glucose isomerization // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. V. 8(18). P. 6990—7001. DOI: [10.1021/acssuschemeng.0c00278](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00278)
3. Kobayashi H., Kaiki H., Shrotri A., Techikawara K. Hydrolysis of woody biomass-derived reusable heterogeneous catalyst // *Chemical Science*. 2016. V. 7(1). P. 692—696. DOI: [10.1039/c5sc03377b](https://doi.org/10.1039/c5sc03377b)
4. Xiong X., Iris K. M., Dutta S., Mašek O., Tsang D.C.W. Valorization of humins from food waste biorefinery for synthesis of biochar-supported Lewis acid catalysts // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 775. ID 145851. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2021.145851](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145851)
5. Yang X., Yu I.K., Cho D.W. Chen S.S., Tsang D.C.W., Yip A.C.K., Wang L., Ok Y.S. Tin-functionalized wood biochar as a sustainable solid catalyst for glucose isomerization in biorefinery // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. V. 7(5). P. 4851—4860. DOI: [10.1021/acssuschemeng.8b05311](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05311)
6. Gurralla L., Kumar M. M., Sharma S., Paek Ch., Vinu R. Selective production of C₉ monomeric phenols via hydrogenolysis of lignin using Pd-(W/Zr/Mo oxides)-supported on biochar catalyst // *Fuel*. 2022. V. 308. ID 121818. DOI: [10.1016/j.fuel.2021.121818](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121818)
7. Patel A. K., Singhania R. R., Pal A., Chen CH.-W. Advances on tailored biochar for bioremediation of antibiotics, pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbon pollutants from aqueous and solid phases // *Science of The Total Environment*. 2022. V. 817. ID 153054. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2022.153054](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153054)
8. Zhou X., Zhu Y., Niu Q., Zeng G., Lai C., Liu Sh., Huang D., Qin L., Liu X., Li B., Yi H., Fu Y., Li L., Zhang M., Zhou Ch., Liu J. New notion of biochar: A review on the mechanism of biochar applications in advanced oxidation process // *Chemical Engineering Journal*. 2021. V. 416. ID 129027. DOI: [10.1016/j.cej.2021.129027](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129027)
9. Yuan X., Dissanayake P. D., Gao B., Liu W.J., Lee K.B., Ok Y.S. Review on upgrading organic waste to value-added carbon materials for energy and environmental applications // *Journal of Environmental Management*. 2021. V. 296. ID 113128. DOI: [10.1016/j.jenvman.2021.113128](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113128)
10. Panwar N. L., Pawar A. Biomass Conversion and Biorefinery. 2020. Vol. 12. № 3. P. 1-23
11. Titirici M. M., Funke A., Kruse A. Hydrothermal carbonization of biomass // *Environmental Science*. 2015. P. 325—352. DOI: [10.1016/B978-0-444-63289-0.00012-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00012-0)
12. Lee J.H., Park S.J. Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review // *Carbon*. 2020. V. 163. P. 1—18. DOI: [10.1016/j.carbon.2020.02.073](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.073)
13. Sam D.K., Sam E.K., Durairaj A., Lv X., Zhou Z., Liu J. Synthesis of biomass-based carbon aerogels in energy and sustainability // *Carbohydrate research*. 2020. V. 491. ID 107986. DOI: [10.1016/j.carres.2020.107986](https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.107986)
14. Yu S., Song S., Li R., Fang B. The lightest solid meets the lightest gas: an overview of carbon aerogels and their composites for hydrogen related applications // *Nanoscale*. 2020. V. 12(38). P. 19536—19556. DOI: [10.1039/D0NR05050D](https://doi.org/10.1039/D0NR05050D)

**ВОДА ПРИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРАХ СОСТОЯНИЯ: РЕАГЕНТ,
РЕАКЦИОННАЯ СРЕДА И КАТАЛИЗАТОР ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ
ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ И СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**

Синев М.Ю.

**WATER AT HIGH STATE PARAMETERS: REAGENT, REACTION MEDIUM
AND CATALYST FOR PROCESSES OF ORGANIC RAW MATERIALS
PROCESSING AND SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDES**

ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

E-mail: mysinev@yandex.ru

В физико-химическом поведении воды наблюдается ряд аномалий, отличающих её от других веществ, особенно при высоких параметрах состояния (температуре и плотности/давлении). При этом ввиду привлекательности свойств воды при таких условиях как растворителя и реагента число работ, посвященных процессам с её участием, огромно. В значительной мере эти исследования остаются эмпирическими, что связано с трудностями как экспериментальных исследований физико-химических свойств ВФ, так и с недостаточной разработанностью методов описания их состояния.

В докладе определяются основные характеристики областей, в которых их физическое состояние имеет качественные особенности:

- разреженный пар;
- докритическая вода;
- суб-критическая вода;
- плотный пар;
- сверхкритический флюид;
- близкий к идеальному газ.

Границы между этими областями, не являющимися жёстко очерченными, задаются значениями температуры и плотности, которые определяют соотношение энергий теплового движения и межмолекулярных взаимодействий. Соответственно, это соотношение определяет многие важнейшие физико-химические свойства, такие как диэлектрическая постоянная, степень диссоциации, сольватирующая/растворяющая способность.

Особое внимание уделяется реакционной способности воды при высоких параметрах состояния, в частности, тому, какими характеристиками и параметрами определяются направление и скорость процессов в присутствии (в среде) ВФ. Этот вопрос более подробно рассматривается на примере реакций некоторых видов органических веществ, а также превращений в твёрдых оксидах при обработке в среде ВФ – структурирования, фазообразования, синтеза и модифицирования сложных

оксидов. Показано, что вода в этих процессах играет роль не столько реакционной среды, сколько реагента и в ряде случаев – катализатора превращений.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

**ПОЛИМЕРНЫЕ ОТХОДЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ
ДЛЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Хаширова С.Ю., Шахмурзова К.Т., Тлупов А.Ф., Афаунов Ш.А., Мусов Х.В.
**POLYMER WASTE AS PROMISING RAW MATERIAL FOR NEW
MATERIALS**

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик*

E-mail: sveta_daova@mail.ru

Истощение запасов нефти и растущий интерес к переработке биомассы стимулируют поиск альтернативных источников углерода. С другой стороны, полимерные отходы накоплены в громадных количествах и их возвращение к новой практически полезной жизни имеет первостепенное, а возможно, и решающее значение с точки зрения экономики замкнутого цикла, экологии и устойчивого развития.

В этой работе рассмотрены и критически оценены современные подходы к вовлечению термопластичных и термореактивных полимерных отходов в производство полимерных композиционных материалов, синтез полимеров и получение химического сырья.

Представлены новые достижения в переработке термопластичных и термореактивных отходов в ценные полимерные продукты. Полимерные композиты на основе термореактивных связующих заслуживают особого упоминания, поскольку сшитая природа связующих зачастую препятствует очень немногим попыткам переработки таких материалов.

Показано, что отходы из полимерных материалов на основе термореактивных полимеров, в частности, эпоксидных смол, являются перспективными наполнителями для термопластичных матриц. Особенно данный метод представляется жизнеспособным вариантом для углепластиковых отходов.

Отходы волоконных полимерных материалов, в частности использованные медицинские маски, представляют собой ценное вторичное сырье для производства суперконцентратов (мастербатчей). Высокие деформационные свойства полимеров, входящих в состав нетканых материалов масок, обеспечивают возможность введения значительных концентраций функциональных наполнителей без критического снижения ударной вязкости получаемых композиционных материалов. Актуальность данного подхода особенно возросла в период пандемии, когда объемы отходов одноразовых медицинских масок достигли критических значений, требуя разработки эффективных методов их утилизации и вторичной переработки. Результаты исследования включают

успешную апробацию процесса переработки использованных масок в суперконцентраты с заданными функциональными характеристиками [1].

Исследованы возможности многократной рециклизации полимерного материала с целью его реинтеграции в производственный цикл на примере полиэтилентерефталата (ПЭТФ) — высоколиквидного термопластичного полимера, обладающего значительным потенциалом для реализации концепции эффективного использования ресурсов. Установлено, что сохранение молекулярной структуры и эксплуатационных характеристик ПЭТФ в процессе многократной переработки определяется комплексным воздействием термодинамических параметров процесса и технических характеристик перерабатывающего оборудования [2].

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что процесс переработки ПЭТФ методом экструзии сопровождается частичной деструкцией полимерной матрицы, что проявляется в снижении динамической вязкости расплава и модификации колориметрических параметров материала. Вместе с тем, установлено, что эксплуатационные характеристики полимера сохраняются на приемлемом уровне даже при многократных циклах механо-термической обработки, что открывает перспективы для реинтеграции вторичного ПЭТФ в производственные технологические процессы и создания на его основе функциональных материалов прикладного назначения. Использование стабилизаторов при вторичной переработке ПЭТФ (табл. 1), не оказывая существенного положительного эффекта на термостойкость и реологические свойства, значительно улучшают цветовые характеристики при малых концентрациях [3].

Таблица 1. Влияние различных стабилизаторов (20 ppm) на свойства ПЭТФ

Стабилизатор	$[\eta]$	ПТР (г/10 мин) 5/30 мин.	Δ ПТР 5/30 мин. (%)	L^* 5/30 мин.	a^* 5/30 мин.	b^* 5/30 мин.
Фосфорная кислота	0.71	50.2/124.9	148.8	85.8/89.9	-0.9/-0.5	6.2/7.9
ТЭФ	0.74	46.4/64.2	38.4	86.8/83.2	-0.9/-0.1	7.8/10.5
ТЭФА	0.71	42/54.2	29.0	86.9/88.7	-0.3/0.4	7.3/8.0
Irgamod 295	0.75	47.6/118.3	148.5	89.6/90.9	-0.6/0.05	6.0/7.1
Ethaphos 386	0.68	42.6/61.8	45.1	86.0/89.4	-0.6/-0.5	5.8/6.9

Деполимеризация отходов ПЭТФ методом гликолиза с последующей переэтерификацией представляет собой экономически привлекательный подход к

получению терефталатных олигомеров с контролируемой молекулярной массой и функциональностью. Образующиеся олигоэфирны служат высокомаржинальными мономерными блоками для синтеза широкого спектра полимерных материалов, включая ненасыщенные полиэфирные смолы, востребованные в композиционных материалах и покрытиях. Данный подход не только решает экологическую проблему утилизации полимерных отходов, но и создает новые источники доходов через получение высокотехнологичных продуктов, что полностью соответствует принципам циркулярной экономики и обеспечивает конкурентные преимущества в условиях растущих требований к экологической ответственности химических производств. Обобщены результаты исследований химической переработки ПЭТФ-отходов в олигомерные интермедиаты для функциональных полимерных материалов.

Таким образом, полимерные отходы следует рассматривать не как угрозу глобальной экологической безопасности, а как ценный ресурс — высококачественное вторичное сырье для производства новых полимерных материалов. Многократное использование полимеров не только минимизирует экологический ущерб, но и способствует росту экономики.

Литература

1. Musov Kh.V., Tlupov A.F. Research on the possibility of recycling medical masks and their use as polymer additives // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 899. P. 434—439. DOI: [10.4028/www.scientific.net/kem.899.434](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.899.434)
2. Афаунов Ш.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Мусов Х.В., Мусов И.В., Мурзаканова М.М. Новые полимерные композиционные материалы. Материалы XX международной научно-практической конференции. 2024. С. 24.
3. Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Жанситов А.А., Слонов А.Л., Хаширова С.Ю., Балагова М.З. Влияние различных стабилизаторов на термостабильность ПЭТ // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2023. Т. 13. № 3. С. 78—81.

**СПЕЦИАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ПОТРЕБНОСТИ РЫНКА И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА**

Лавренов А.В., Сырьева А.В., Резанов И.В., Пучков С.С.

SPECIAL CARBON. MARKETS AND TECHNOLOGY

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск

E-mail: lavr@ihcp.ru

Технический углерод — важнейший продукт глубокой переработки нефти и газа. Более 70% мирового объема его производства (13 млн т/г) используются для изготовления автомобильных шин, 20% при получении других резинотехнических изделий. Помимо усиливающих по отношению к эластомерам свойств высоко ценятся и другие функциональные свойства технического углерода, связанные с его электро- и теплопроводностью, способностью окрашивать и поглощать электромагнитное излучение.

Технический углерод, предназначенный для формирования композиционных материалов с определенным набором физических и механических свойств и с узкой сферой применения, называют специальным. Рынок специальных марок технического углерода невелик. На него приходится около 10% от общего объема мирового производства технического углерода, но при этом он имеет наибольшую рентабельность и перспективы роста.

Особый интерес вызывают специальные марки технического углерода с повышенной электропроводностью. Связано это в первую очередь с широким распространением различных автономных источников тока и накопителей энергии, а также с массовым использованием электронных устройств, сотовых телефонов и компьютеров, при изготовлении которых и используется электропроводный технический углерод.

На технологической базе ЦНХТ ИК СО РАН в опытном масштабе (производительность до 200 т/год) выпускаются более 10 марок электропроводного технического углерода (П267-Э, П268-Э, Термокс П277-ХИТ, П278-Э, П366-Э, П367-Э, П399-Э), которые находят применение для получения специальных резин и лакокрасочных материалов, при производстве химических источников тока. В основу положена не имеющая российских аналогов технология печного синтеза, отличающаяся от технологии получения обычных серийных марок технического углерода специально подобранным жидким углеводородным сырьем, конструкцией форсуночно-горелочного

устройства реактора, временем пребывания, стадиями финишной термоокислительной обработки.

За последние десятилетия заметно вырос спрос на сверхэлектропроводный технический углерод. До 2023 года специальные марки сверхэлектропроводного технического углерода выпускались только зарубежными производителями. ЦНХТ ИК СО РАН совместно с индустриальным партнером ООО «Омсктехуглерод» разработали отечественную технологию получения сверхэлектропроводного технического углерода, обеспечивающую достижение высоких значений удельной площади поверхности (более $1000 \text{ м}^2/\text{г}$), абсорбции дибутилфталата (более $320 \text{ см}^3/100 \text{ г}$) и степени чистоты конечного продукта (содержание зольных примесей менее $0.5 \text{ мас.}\%$), низкое электросопротивление (не более $8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Пилотная установка, созданная в рамках отработки данной технологии, позволяет производить до 15 т/г сверхэлектропроводного технического углерода.

Для производства износостойчивых резинотехнических изделий, глубоко черных красок, лаков, пластмасс необходим так называемый канальный технический углерод, обладающий уникальным комплексом свойств: высокой дисперсностью при низкой структурности и высокой плотностью покрытия поверхности кислородсодержащими функциональными группами. По ряду экономических причин производство канального технического углерода в РФ было полностью остановлено в 2006 г., несмотря на сохранение потребности в данном продукте целого ряда отечественных предприятий. Сегодня в ЦНХТ ИК СО РАН ведутся работы по усовершенствованию технологии получения канального технического углерода марки К354 из природного газа с планом постановки на промышленное производство в 2026—2027 гг.

На основе технического углерода могут быть получены различные композиционные материалы. Еще в 1980-х был разработан и реализован на опытном производстве ЦНХТ ИК СО РАН способ пиролитического уплотнения гранул технического углерода в горизонтальном вращающемся реакторе с подвижным слоем. Сочетание пиролитического уплотнения с парогазовой обработкой позволило получить целый класс пористых углерод-углеродных материалов различного назначения: носитель катализаторов Сибунит, технический сорбент Техносорб, сорбенты медицинского и ветеринарного назначения ВНИИТУ-1, ВНИИТУ-2, Зоокарб и др. Пористые углеродные композиты существенно отличаются от активных углей по ряду эксплуатационных характеристик. Они обладают лучшей механической, термической и

химической стойкостью, низким содержанием минеральных примесей и, что особенно ценно для практики, обладают преимущественно мезопористой структурой. Данные материалы успешно апробированы в самых различных адсорбционных и каталитических процессах, мощность их опытного производства на базе ЦНХТ ИК СО РАН составляет 10—15 т/год.

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

**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ
ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Арутюнов В.С.^{1,2}, Савченко В.И.², Седов И.В.², Никитин А.В.^{1,2},
Озерский А.В.^{1,2}**

**FEATURES OF THE KINETICS OF NON-CATALYTIC CONVERSION
OF LIGHT HYDROCARBONS**

¹*ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

E-mail: v_arutyunov@mail.ru

²*ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка*

Масштабы современной энергетики исключают возможность ее перехода на возобновляемые источники энергии, делая ископаемые углеводороды основным источником энергии в течение реально обозримого периода. Вопреки существовавшим на рубеже веков опасениям, сейчас уже очевидно, что недостаток углеводородных ресурсов мировой экономике не грозит, но преобладающая часть их представлена нетрадиционными ресурсами природного газа, прежде всего, сланцевым газом и газовыми гидратами [1]. Это делает неизбежным более широкое использование газообразных углеводородов и, прежде всего, метана, не только в энергетике, но и в качестве сырья для получения всего ассортимента нефтехимических продуктов.

Более широкое использование метана в качестве нефтехимического сырья потребует быстрого развития газохимии, то есть нефтехимии на основе метана. Газохимия принципиально отличается от традиционной нефтехимии, в которой преобладают близкие к равновесным деструктивные каталитические процессы крекинга, изомеризации, гидрирования и дегидрирования. В газохимии преобладают «конструктивные» процессы, так как ее целью является получение из наиболее стабильной в нормальных условиях углеводородной молекулы CH_4 всей огромной совокупности более сложных и менее стабильных нефтехимических продуктов.

Конверсия метана, как правило, протекает при высоких температурах, а его превращение в термодинамически менее стабильные продукты требует больших затрат энергии, наиболее доступным и дешевым источником которой является окисление самого метана. Поэтому можно ожидать, что наиболее эффективными газохимическими процессами будут автотермические процессы, в которых необходимая для химических превращений энергия выделяется непосредственно в ходе реакции за счет глубокого окисления части исходного сырья. А высокая температура газохимических процессов, даже в присутствии катализаторов значительно превышающая температуру традиционных нефтехимических процессов, делает неизбежным активное протекание

газофазных реакций, механизм которых значительно отличается от аналогичных каталитических процессов.

Существенная, если не определяющая роль газофазных процессов при высокотемпературной газохимической конверсии легких углеводородов делает необходимым тщательный и всесторонний анализ их кинетики. Такой анализ был проведен на основе кинетического моделирования газофазной термической и окислительной конверсии легких углеводородов в диапазоне температур 1400—1800К и его сопоставления с экспериментами по матричной конверсии легких углеводородов и их самовоспламенению.

Наиболее важной особенностью высокотемпературной газофазной конверсии C_2+ алканов является то, что даже в присутствии значительной концентрации кислорода их превращение начинается не с взаимодействия с O_2 , а с их термического пиролиза (рис. 1).

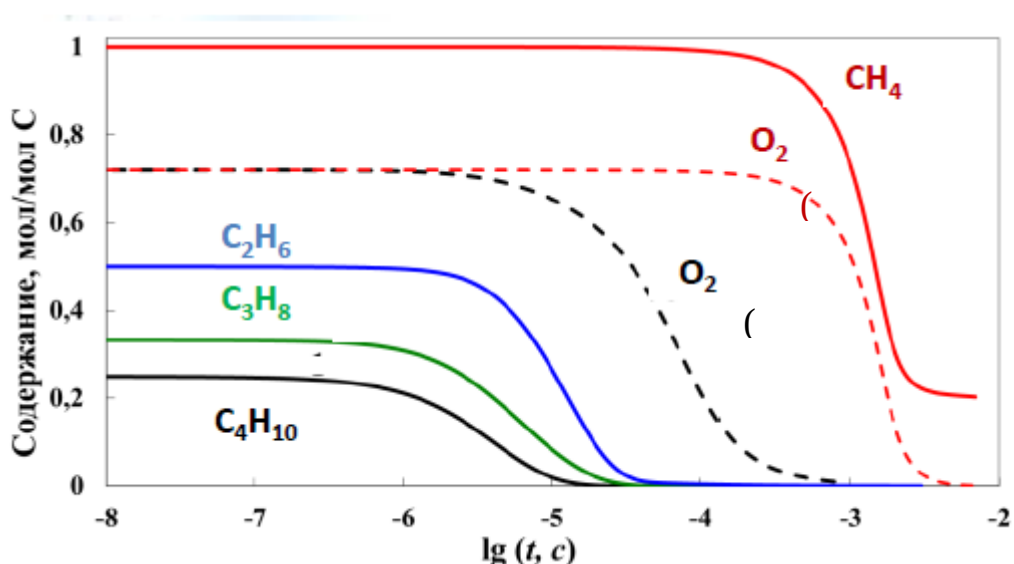


Рис. 1. Кинетика газовой конверсии C_1 – C_4 алканов и соответствующей конверсии O_2 в изотермических условиях. Отношение $O_2/C = 0.72:1$, $T = 1600K$.

Конверсия кислорода происходит уже в результате его взаимодействия с продуктами пиролиза C_2+ алканов, преимущественно этиленом, являющимся в данном температурном диапазоне, наряду с ацетиленом, более стабильным углеводородом. Об этом свидетельствует идентичность кинетики превращения O_2 при конверсии всех C_2 – C_4 алканов и при конверсии этилена (рис. 2).

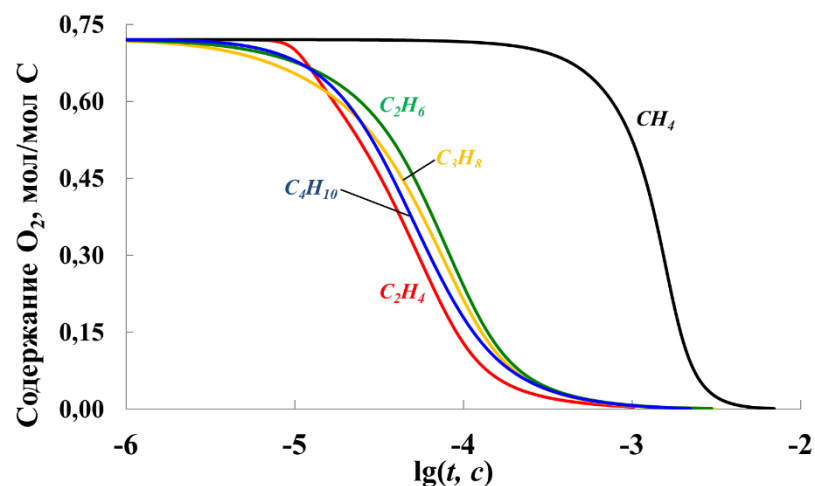


Рис. 2. Кинетика газовой конверсии кислорода при конверсии C_1 – C_4 алканов и этилена в изотермических условиях. Отношение $O_2/C = 0.72:1$, $T = 1600$ К.

В отличие от конверсии его более тяжелых гомологов, конверсия термодинамически значительно более стабильного и, соответственно, менее реакционноспособного метана в данном температурном диапазоне протекает намного медленнее и в результате его непосредственного взаимодействия с O_2 , о чем свидетельствует идентичность кинетики их превращения (рис. 1). При значительном недостатке кислорода, характерном для газохимических процессов окислительной конверсии метана в синтез-газ и другие продукты (процессов парциального окисления метана), например, его матричной конверсии, относительно быстрая и практически полная конверсия O_2 приводит лишь к частичной конверсии метана. Основными продуктами такой конверсии являются H_2 , H_2O , CO и CO_2 (рис. 3).

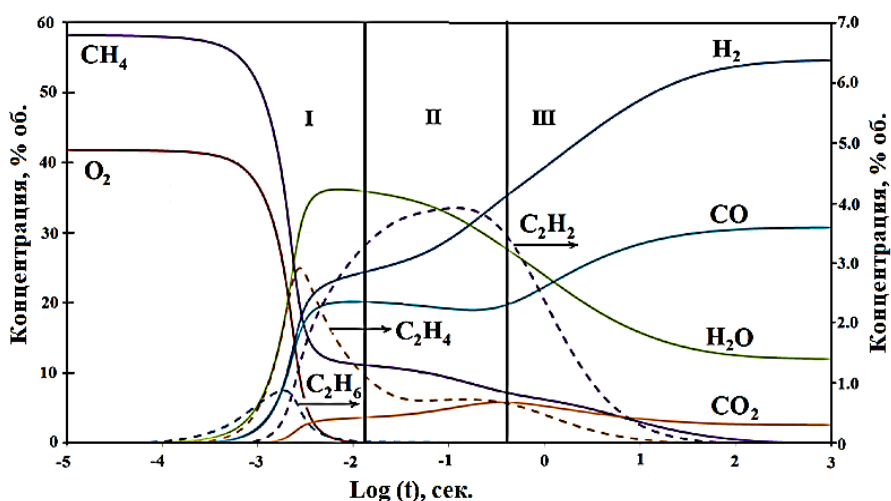
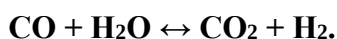


Рис. 3. Кинетика матричной конверсии метана в синтез-газ при $T = 1700$ К.

В отличие от аналогичных каталитических процессов, даже при достигнутой за счет экзотермического окисления части метана высокой температуре, в указанном

температурном диапазоне метан практически не взаимодействует с образовавшимися парами воды и CO_2 . Значительно быстрее он подвергается пиролизу, преимущественно в H_2 и ацетилен, который на данной бескислородной стадии конверсии становится основным углеводородным продуктом разложения метана. В результате последующей газофазной паровой и уголекислотной конверсии образовавшегося ацетилена его концентрация, а также концентрация паров воды и CO_2 падает, а концентрация H_2 и CO значительно возрастает (рис. 3). Причем этот процесс протекает в условиях быстро устанавливающегося равновесия между компонентами реакции водяного газа



После завершения конверсии ацетилена система медленно приближается к термодинамически равновесному составу продуктов. Установленная на основе кинетического моделирования последовательность стадий окислительной конверсии метана и его гомологов хорошо согласуется с экспериментальной температурной и концентрационной зависимостью выхода продуктов их матричной конверсии [2]. Она также позволяет объяснить причину установленного ранее практически одинакового влияния всех C_2 – C_6 гомологов метана [3] и этилена [4] на самовоспламенение метана. Быстрый пиролиз этих углеводородов до этилена при температурах, значительно ниже температуры воспламенения метана, делает несущественным влияние индивидуальных различий в температуре и механизме их термического пиролиза на воспламенение метана. И поскольку даже этан к началу воспламенения метана фактически уже превращается в этилен, их влияние на его воспламенение практически одинаково [4].

Литература

1. Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // *Успехи химии*. 2017. Т. 86. №8. С. 777—804. DOI: [10.1070/RCR4723](https://doi.org/10.1070/RCR4723)
2. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Sedov I.V., Ozerskii A.A., Arutyunov V.S. The role of homogeneous steam reforming of acetylene in the partial oxidation of methane to syngas in matrix type converters // *Chemical Engineering Science*. 2019. V. 207. P. 744—751. DOI: [10.1016/J.ES.2019.07.012](https://doi.org/10.1016/J.ES.2019.07.012)
3. Трошин К.Я., Никитин А.В., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Кирюшин А.А., Арутюнов В.С. Экспериментальное определение задержки самовоспламенения смесей метана с легкими алканами // *Физика горения и взрыва*. 2019. Т. 55. №5. С. 17. DOI: [10.15372/FGV20190502](https://doi.org/10.15372/FGV20190502)
4. Трошин К.Я., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. Определение задержки самовоспламенения метаноэтиленовоздушных смесей // *Горение и взрыв*. 2020. Т. 13. №4. С. 3—8. DOI: [10.30826/CE20130401](https://doi.org/10.30826/CE20130401)

АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ: ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Кучин А.В., Алентьев Д.А., Умудумов Д.Х.

ORGANOALUMINUM SYNTHESIS: HISTORY AND PERSPECTIVES

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: kutchin-av@mail.ru

Алюминийорганические соединения (АОС), то есть соединения, содержащие связь Al–C, представляют важнейший класс металлоорганических соединений. Благодаря богатой химии и высокой реакционной способности, АОС находят широкое применение как в лабораторном и промышленном органическом синтезе, так и в катализе [1].

Первые примеры АОС известны с середины XIX века, однако «золотой век» химии алюминийорганических соединений начался в начале 50-х гг. XX века, когда К. Циглер открыл, что алкильные производные алюминия можно получать при взаимодействии олефинов с алюминием и водородом, а также доказал возможность переалкилирования триалкильных производных алюминия олефинами. Впоследствии эти реакции были названы именем первооткрывателя. Таким образом, возможности синтеза разнообразных АОС необычайно расширились. Тогда же, в 50-е годы прошлого века, была открыта координационная полимеризация олефинов, позволяющая получать стереорегулярные полиолефины, с использованием катализаторов на основе комплексов переходных металлов, активированных АОС — катализаторов Циглера-Натта. С тех пор и до настоящего времени химия АОС включает в себя три основных направления: синтез АОС, применение АОС в органическом синтезе, применение АОС в катализе.

Реакция гидроалюминирования непредельных соединений обладает наилучшими препаративными показателями из всех известных до сих пор методов синтеза АОС. Здесь предполагается не только широкий выбор АОС и аланов (ДИБАГ, ДЭАГ, ЛАГ, "витрайд" и др.), содержащих связь Al–H, но и участие таких АОС, которые, присоединяясь к ненасыщенной группе, образуют новую связь Al–C не по механизму Al–H присоединения (ТИБА, ДИБАХ и др.). В качестве субстратов могут выступать олефины с моно-, ди- и тризамещенной двойной связью и моно- и дизамещенные ацетилены.

Практическое применение некоторых аланов и промышленно доступных АОС в качестве гидроалюминирующих реагентов основано на препаративно удобных методах. Это позволяет целенаправленно синтезировать АОС заданной структуры, которые в дальнейшем можно использовать в синтезе органических веществ нужного строения и

сокатализаторов процессов олигомеризации и полимеризации. В настоящее время АОС широко применяются в промышленности как сокатализаторы координационной полимеризации, а также для синтеза высших первичных линейных спиртов (Альфол-процесс).

Однако перспектива применения АОС для синтеза органических соединений, на самом деле, намного шире. Это обусловлено способностью лёгкой трансформации связи $Al-C$ в другие связи элемент-углерод с высокими степенями превращений за счёт высокой реакционной способности АОС. Так, окисление связи $Al-C$ ведёт к образованию спиртов, гидролиз — к образованию алканов, взаимодействие с хлорсиланами — к образованию карбосиланов, реакция с галогенорганическими соединениями — к образованию новой связи $C-C$. При этом исходное АОС, либо реагент могут содержать кратные связи или функциональные группы. Важным направлением применения АОС является синтез α -функционализированных органических соединений: первичных аминов (по реакции с хлорамином), сульфидов и сульфокислот. Взаимодействие АОС с пропаргилацетатами является доступным методом синтеза алленов. В обозначенных выше примерах реакции в большинстве случаев протекают селективно и с высокими выходами. Таким образом, превращение связей $Al-C$ — мощный инструмент препаративного органического синтеза широкого круга соединений требуемого строения, содержащих различные функциональные группы [1, 2]. Сочетая это с возможностями синтеза АОС, можно с высокими выходами, за малое количество стадий, синтезировать ценные продукты нефтехимического синтеза.

В докладе будет подробно обсуждена история синтеза АОС и применения их в органическом синтезе, а также обозначены возможные направления развития фундаментальных и прикладных исследований в области алюминийорганического синтеза.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХХС РАН.

Литература

1. Кучин А.В., Толстиков Г.А. Препаративный алюминийорганический синтез. Сыктывкар, 1997. 209 с.
2. Woodward S., Dagorne S. (eds.) Modern Organoaluminum Reagents. Preparation, Structure, Reactivity and Use. Springer, 2013, 312 p.

**ГИДРИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА В
ПРИСУТСТВИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ Ru, Pd, Ni-СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОГО УГЛЕРОДНОГО
НОСИТЕЛЯ СИБУНИТ®**

**Таран О.П.^{1,2}, Барышников С.В.¹, Троцкий Ю.А.¹, Сычев В.В.¹,
Мирошникова А.В.¹, Кузнецов Б.Н.¹**

**HYDROGENATION OF MODEL LIGNIN COMPOUNDS IN THE PRESENCE
OF BIFUNCTIONAL Ru, Pd, Ni-CONTAINING CATALYSTS BASED ON THE
OXIDIZED CARBON SIBUNIT®**

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

E-mail: taran.op@icct.krasn.ru

²*ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Проблемы загрязнения окружающей среды и глобального потепления, обусловленные увеличением концентрации CO₂ в атмосфере и вызванные интенсификацией использования ископаемых органических ресурсов (угля, нефти, природного газа), стимулируют исследования, направленные на расширенное использование возобновляемой углерод-нейтральной лигноцеллюлозной биомассы (ЛЦБ) [1]. Лигнин — природный полимер, являющийся одним из основных структурных компонентов ЛЦБ, состоящим из метоксилированных фенилпропановых единиц, имеет значительный потенциал для производства ценных химических продуктов с высокой добавочной стоимостью, в том числе, ароматические углеводороды и их производные. В частности, восстановительное каталитическое фракционирование (ВКФ) является прогрессивным направлением в переработке растительной биомассы. Этот подход позволяет объединить фракционирование лигноцеллюлозной биомассы, каталитическую деполимеризацию лигнина и стабилизацию низкомолекулярных продуктов. Процесс деполимеризации лигнина осуществляется в присутствии металлических катализаторов, закрепленных на устойчивых носителях в среде водорода или восстанавливающего агента. Используются катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Ru) или Ni. ВКФ древесины в присутствии твердых бифункциональных катализаторов позволяет получать ароматические мономеры из лигнина, полиолы из гемицеллюлоз и твердый целлюлозный остаток (рис.1) [2].

Использование бифункциональных катализаторов с металлическими и кислотными центрами, позволяют интенсифицировать деполимеризацию лигнина и увеличить выходы мономеров [2, 3]. В некоторых последних работах для древесной биомассы достигаются выходы ароматических мономерных фенолов (пропилгваякола, пропенилгваякола, пропилсирингола, пропенилсирингола и т.п.) выше 50% от содержания нативного лигнина в сырье [2—4]. Однако для целенаправленного дизайна

катализаторов ВКФ и гидрогенолиза лигнина необходимы понимание механизмов и данные о кинетике реакций, протекающих в ходе рассматриваемого процесса.

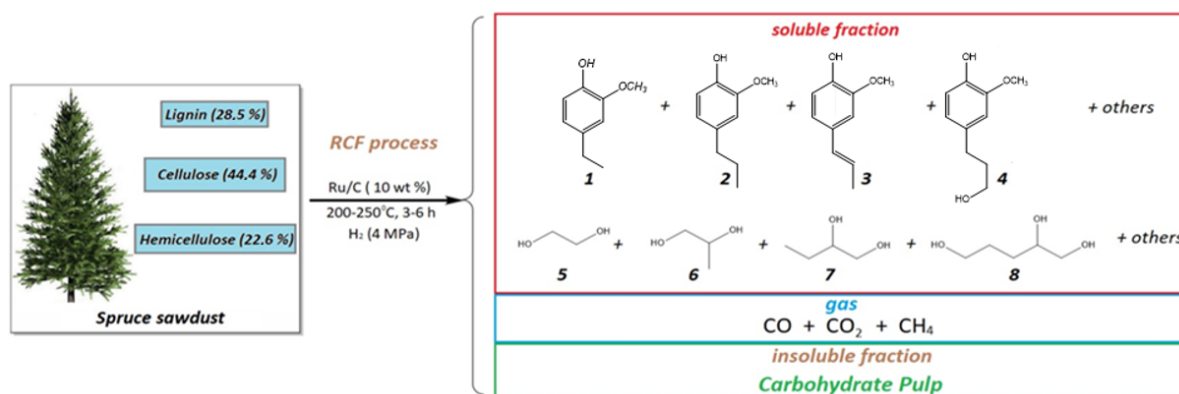


Рис. 1. Основные продукты ВКФ древесины ели [2].

Исследование механизма конверсии лигнина является весьма непростой задачей, поскольку в процессе его превращения одновременно протекает целый ряд последовательных и параллельных химических реакций, катализируемых как металлическими, так и кислотными каталитическими центрами, определяющими сложный состав конечных продуктов. Именно поэтому, механизм разрыва арил-эфирных связей, а также механизм и кинетика реакций, протекающих параллельно с процессом гидрогенолиза, например, гидрирование, гидродеоксигенация, алкилирование и др., остаются предметом дискуссий и требуют дальнейших исследований.

Для исследования механизмов реакций, протекающих в процессе конверсии лигнина, обычно используются индивидуальные соединения, моделирующие различные С-С и С-О связи его макромолекулы. В данной работе, с целью изучения вклада различных каталитических центров в кинетику и механизмы указанных выше реакций, использованы такие модельные субстраты как гваякол и 2-фенилэтилфениловый эфир (ФЭФЭ).

Сопоставлены активность и селективность Ru и Ni-содержащих катализаторов на окисленном углеродном носителе «Сибунит» в процессе ГДО гваякола в водной среде. В присутствии катализатора, содержащего 3 мас.%Ru на окисленном Сибуните достигается максимальная конверсия (94.5% мас.) гваякола, а основными продуктами реакций ГДО оказались циклогексанол и циклогексан. Никелевый катализатор, содержащий 10 мас.% Ni (10NiS450), проявляет низкую активность (конверсия 4.8 мас.%) с образованием преимущественно бензола. В присутствии биметаллического

катализатора, содержащего 10 мас.% Ni и 3 мас.% Ru на окисленном Сибуните, основным маршрутом превращения гваякола, является его деметоксилирование с образованием фенолов.

Модифицирование углеродного носителя кислотными центрами повышает активность катализаторов в реакциях гидрирования и гидрогенолиза ФЭФЭ, увеличивая выход алифатических и снижая выход ароматических мономеров. Катализатор 3%Ru/C-ox на окисленном Сибуните проявляет наибольшую активность в гидрировании ароматических колец ФЭФЭ без разрыва эфирной связи. Выход гидрированных димеров в присутствии 3%Pd/C-ox заметно ниже при одновременно более высокой активности в разрыве эфирной связи в ФЭФЭ. Модифицированный кислотными центрами носитель резко повышает активность Ni/C-ox в гидрировании колец ФЭФЭ от следовых количеств до 15 мас.%. Снижение начального давления H₂ с 4.0 до 1.5 МПа приводит к снижению выхода алифатических и увеличению выхода ароматических мономеров на катализаторах 3%Pd/C-ox и 3%Ru/C-ox. Для катализатора 3%Ni/C-ox снижение начального давления водорода не оказывает существенного влияния. Анализ кинетических зависимостей изменения выхода основных продуктов гидрогенолиза ФЭФЭ показал, что основным маршрутом превращения ФЭФЭ является гидрогенолиз молекул ФЭФЭ с образованием этилбензола и фенола с последующим их гидрированием, соответственно, до этилциклогексана и циклогексанола. На более активных 3 %Pd/C-ox и Ru/C-ox катализаторах циклогексанол далее дегидратируется до циклогексана.

Работа выполнена за счет средств государственного задания ИХХТ СО РАН (№FWES-2021-0012) и договора «Основы управления качеством атмосферы Красноярска и температурой Енисея».

Литература

1. Taran O.P., Gromov N.V., Parmon V.N. Sustainable Catalysis for Biorefineries /eds. Frusteri F., Aranda D., Bonura G. The Royal Society of Chemistry, 2018. P. 25—64.
2. Miroshnikova A., Kazachenko A., Kuznetsov B., Taran O. Reductive catalytic fractionation of lignocellulosic biomass: a new promising method for its complex processing // *Catalysis in Industry*. 2022. V. 14. P. 231—250. DOI: [10.1134/S2070050422020052](https://doi.org/10.1134/S2070050422020052)
3. Sychev V.V., Taran O.P., Kuznetsov B.N. J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2023. Vol. 16. P. 2025.
4. Taran O.P., Miroshnikova A.V., Baryshnikov S.V. et al. *Catalysts*. 2022. Vol. 12. P. 1384.
5. Baryshnikov S.V., Kovalev A.M., Taran O.P. et al. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2024. Vol. 17, P. 575.

**ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА С
ПОЛЯРНЫМИ ГРУППАМИ ДЛЯ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ**
Бермешев М.В.^{1,2}, Возняк А.И.¹, Бермешева Е.В.¹, Алентьев Д.А.¹, Борисов И.Л.¹
**POLYMERS BASED ON DERIVATIVES OF NORBORNENE WITH POLAR
GROUPS FOR MEMBRANE PROCESSES**

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

E-mail: bmv@ips.ac.ru

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Быстрое развитие технологий и ужесточение экологических требований к промышленным производствам делают востребованным поиск новых мембранных полимерных материалов для газоразделения, выделения органических соединений из сточных вод и разделения энантиомеров из соответствующих рацемических смесей. Одним из привлекательных классов мономеров для синтеза таких полимеров являются производные норборнена. В данном докладе будут рассмотрены последние достижения в направленном синтезе мембранных материалов для газоразделения на основе производных норборнена, в том числе на основе мономеров с полярными функциональными группами, в сравнении с другими классами полимеров, разрабатываемых для аналогичных целей (рис. 1).

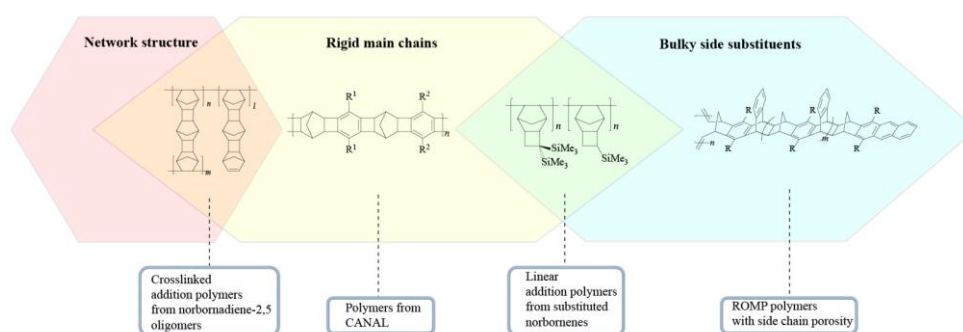


Рис. 1. Основные подходы к дизайну мембранных материалов на основе производных норборнена [1, 2].

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 25-13-00478).

Литература

1. Alentiev D.A., Bermeshev M.V. *Polym. Rev.* 2021. Vol. 62. P. 400.
2. Wang X., Wilson T.J., Alentiev D., Gringolts M., Finkelshtein E., Bermeshev M., Long B.K. *Polym. Chem.* 2021. Vol. 12. P. 2947.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОТХОДОВ
ПОЛИОЛЕФИНОВ В ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ: ВЫЗОВЫ И
ПЕРСПЕКТИВЫ**

Дементьев К.И., Атласов В.Р., Максимов А.Л.

**CATALYTIC DEPOLYMERIZATION OF POLYOLEFIN WASTE INTO
CHEMICAL PRODUCTS: CHALLENGES AND PROSPECTS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: kdementev@ips.ac.ru

Полимеры и материалы на их основе – неотъемлемая часть мировой экономики. По данным на начало 2020 г. в мире производится и потребляется около 460 млн т различных изделий из полимеров [1], причем на их производство ежегодно расходуется около 7–8% невозобновляемых углеводородных ресурсов. Около 80% произведенных изделий после разового применения становятся отходами и попадают в окружающую среду [2]. Учитывая устойчивость полимеров к внешним воздействиям и, соответственно, очень медленный процесс разложения, проблема их накопления на мусорных полигонах является крайне актуальной, что и обуславливает необходимость переработки полимерных отходов. Особый интерес представляет собой переработка отходов наиболее крупнотоннажных полимеров — полиэтилена и полипропилена [3]. Традиционные методы утилизации полимерных отходов — механическая переработка, захоронение, сжигание — характеризуются ограниченной применимостью к переработке полиолефинов либо экономически невыгодны и сопровождаются вторичным загрязнением биосферы продуктами переработки (оксиды серы, азота, диоксины) [4, 5].

Несмотря на большой объем проведенных научных работ в области химической переработки полиолефинов, а также наличие мер государственной поддержки этого направления в ряде стран [6, 7], эффективные технологии переработки отходов полимеров до сих пор не созданы. Отчасти это связано с большим количеством стадий, необходимых для получения товарных продуктов нужного качества из отходов полимеров, а отчасти - с низкой стоимостью конечных продукции, под которой обычно понимают моторные топлива. По этой причине необходимо создание научных основ конверсии отходов полимеров в продукцию с высокой добавленной стоимостью, например, полупродуктов и продуктов нефтехимии.

Одним из перспективных продуктов могут стать исходные мономеры, для чего необходима разработка подходов селективной деполимеризации полиолефинов. Термическая деполимеризация полиэтилена и полипропилена обычно позволяет получать мономеры с выходом не более 10% из-за принципиально неселективного

характера термических превращений. Использование традиционных кислотных катализаторов (алюмосиликаты различных типов) хотя и приводит к увеличению скорости реакций расщепления полимеров, существенно не влияет на селективность по исходным мономерам из-за интенсивного протекания побочных кислотно-катализируемых реакций — изомеризации, циклизации, ароматизации продуктов.

Возможным решением проблемы может стать создание катализаторов деполимеризации с сильными основными центрами. Несмотря на сложность активации на основных центрах углеводородов вследствие крайне низкой $S-H$ кислотности, существуют примеры успешного применения катализаторов основного типа для проведения реакций крекинга углеводородов и алкилирования ароматических соединений в боковую цепь. Принципиальным преимуществом таких катализаторов является отсутствие изомеризирующей активности в отношении углеводородов; соответственно, катализаторы подобного типа могут быть применимы и для селективной деполимеризации полиолефинов.

Длинноцепочечные олефины с терминальной двойной связью — еще один пример перспективного продукта деполимеризации полиолефинов, в частности полиэтилена. Термическая деструкция полиолефинов в мягких условиях обычно приводит к продукту, содержащему олефины с широким распределением по числу атомов углерода. Получаемый продукт обладает двумя недостатками: содержание олефинов в нем не превышает 50% масс, а доля олефинов с терминальной двойной связью среди них обычно составляет 30—60%. Вместе с тем, именно альфа-олефины являются наиболее востребованным полупродуктом нефтехимии: они используются для синтеза широкой номенклатуры поверхностно-активных веществ с высокой степенью биоразлагаемости. Для решения этой задачи пригодна тандемная деполимеризация полиолефинов, объединяющая реакции деструкции/дегидрирования полимерных молекул с последующим этенолизом в присутствии катализаторов метатезиса. При этом решается задача селективного получения альфа-олефинов; объединение функции метатезиса с функцией крекинга некислотного типа в составе катализатора позволит также решить и проблему низкой селективности реакции по олефинам в целом.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 25-13-00557).

Литература

1. Almeida, D.; Marques, M. de F. // *Polymers*. 2015. V. 26. P. 1—8.
2. Miskolczi, N.; Bartha, L.; Deák, G. Thermal degradation of polyethylene and polystyrene from the packaging industry over different catalysts into fuel-like feed stocks // *Polymer degradation and stability* 2006. V. 91(3). P. 517—526. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.056](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.056)
3. Artetxe M., Lopez G., Amutio M., Barbaris I., Arregi A., Aguado R., Bilbao J., Olazar M. Styrene recovery from polystyrene by flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor // *Waste Management* 2015, 45, 126—133. DOI: [10.1016/j.wasman.2015.05.034](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.034)
4. Kasar P., Sharma D.K., Ahmaruzzaman M. Thermal and catalytic decomposition of waste plastics and its co-processing with petroleum residue through pyrolysis process // *Journal of cleaner production*. 2020. V. 265. ID 121639. DOI: [10.1016/j.jclepro.2020.121639](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121639)
5. Undri A., Frediani M., Luca R., Frediani P. Reverse polymerization of waste polystyrene through microwave assisted pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014. V. 105. P. 35—42. DOI: [10.1016/j.jaap.2013.10.001](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.001)
6. Bartoli M., Luca R., Frediani M., Undri A., Frediani P. Depolymerization of polystyrene at reduced pressure through a microwave assisted pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. V. 113. P. 281—287. DOI: [10.1016/j.jaap.2015.01.026](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.026)
7. Zhang L., Bao Z., Xia S., Lu Q., Walters K. Catalytic pyrolysis of biomass and polymer wastes // *Catalysts*. 2018. V. 8(12). P. 659. DOI: [10.3390/catal8120659](https://doi.org/10.3390/catal8120659)

C1 ОКСИГЕНАТЫ КАК УГЛЕРОДНО НЕЙТРАЛЬНЫЕ НОСИТЕЛИ ВОДОРОДА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ

Снытников П.В., Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А.

C1 OXYGENATES AS CARBON-NEUTRAL HYDROGEN CARRIERS FOR APPLICATION IN ELECTROCHEMICAL DEVICES

ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

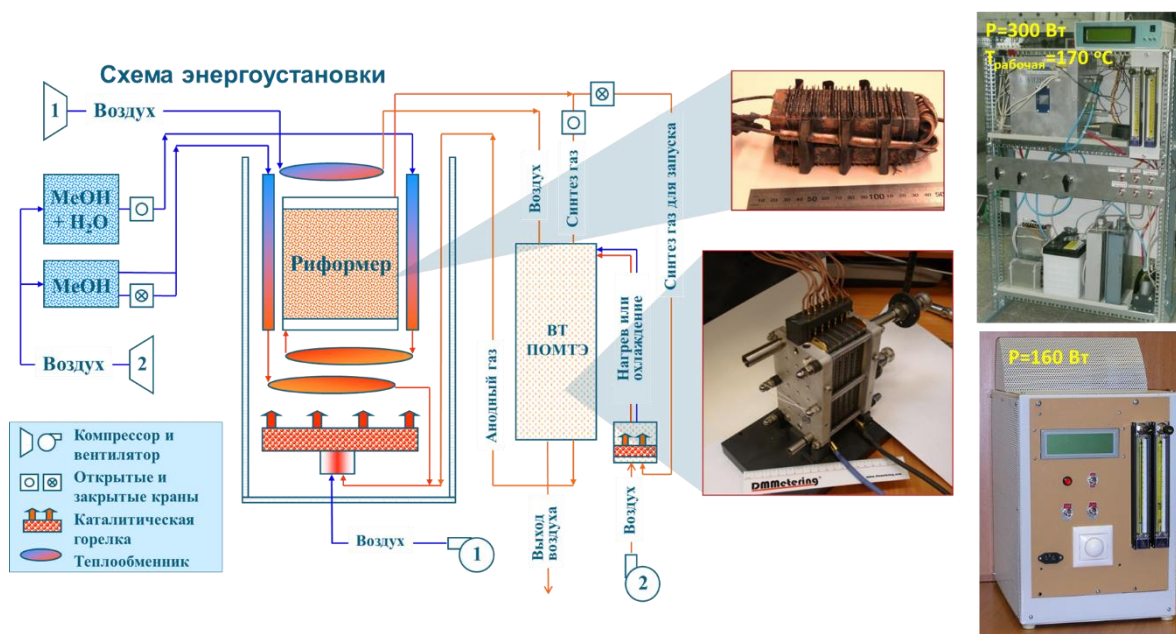
E-mail: pvsnyt@catalysis.ru

Применение оксигенатов, таких как метанол, диметиловый эфир (ДМЭ) и диметоксиметан (ДММ), в качестве носителей водорода рассматривается как одна из опций дальнейшего устойчивого развития мировой энергетики и в целом человеческой цивилизации. Относительно низкая температура их превращения по сравнению с традиционными углеводородами, а также отсутствие примесей соединений серы, которые являются ядом для большинства катализаторов, делают эти соединения удобными в использовании. Получаемые в настоящее время в хорошо отработанных крупнотоннажных процессах из природного газа, эти вещества в дальнейшем могут производиться из улавливаемого из атмосферы углекислого газа и водорода, синтезируемого методом электролиза воды с использованием электричества, вырабатываемого возобновляемыми источниками энергии (ВИЭ). В этом случае применение таких оксигенатов в электрохимических генераторах на основе топливных элементов будет осуществляться с нулевым углеродным следом.

Ранее в Институте катализа СО РАН были предложены эффективные бифункциональные катализаторы $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для паровой конверсии C1 оксигенатов, которые при атмосферном давлении и $\sim 300^\circ\text{C}$ обеспечивают полное превращение сырья и получение обогащенной водородом (~ 70 об.%) смеси с незначительным содержанием CO (< 1 об.%). Такую газовую смесь без какой-либо предварительной очистки можно подавать, например, в высоко температурный топливный элемент с протонообменной полимерной мембраной (ВТ ПОМТЭ) на основе пропитанного фосфорной кислотой полибензимидазола (ПБИ). Такая схема была неоднократно реализована в ИК СО РАН в виде демонстрационных макетов электрохимических генераторов (рис. 1).

Другая интересная опция открывается в случае использования электрохимической ячейки с ПБИ мембраной в качестве водородного насоса (рис. 2). В этом случае, подавая напряжение и регулируя силу протекающего тока, можно проводить очистку водородсодержащей смеси с получением водорода высокой частоты

Таким образом, базовые вещества газохимии — оксигенаты С1 — метанол, диметиловый эфир (ДМЭ), диметоксиметан (ДММ) и др. могут выступать в качестве основы для формирования нового рынка веществ — носителей водорода: как ранее под нужды двигателей внутреннего сгорания была сформирована нефтеперерабатывающая отрасль, так сейчас под нужды топливных элементов может быть переориентирована газохимическая отрасль, значительно увеличены объемы переработки природного газа.



Каталитический реактор

Метанол+вода
ДММ+вода
ДМЭ+вода

Катализатор
10%CuO-5%CeO₂/Al₂O₃

Реформат, об. %
H₂ = 70÷73
CO₂ = 23÷25
CO < 1
H₂O ~2.5÷4

Водородный насос

Анод
H₂ = 2H⁺ + 2e⁻

ПЭМ
мембрана

Катод
2H⁺ + 2e⁻ = H₂

H⁺

H₂

99,96 об. %

Анодный газ, об. %
H₂ ~10
CO₂ ~80
CO ~3
H₂O ~5

ТОК

166

C1 оксигенаты, являясь жидкими носителями водорода, удобны для хранения и транспортировки с задействованием существующей инфраструктуры. Результаты настоящей работы свидетельствуют о перспективности предлагаемой концепции комбинирования реактора паровой конверсии оксигенатов (метанола, ДМЭ и ДММ) и электрохимической ячейки для создания компактных устройств получения чистого водорода и генерации электрической энергии.

Конверсия C1 оксигенатов в процессе парциального окисления позволяет получать водородсодержащий газ по своему составу пригодный для питания как классических твердооксидных топливных элементов, так и разрабатываемых в последние годы протонпроводящих керамических топливных элементов, характеризующихся более низкой рабочей температурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание Института катализа СО РАН, проект FWUR-2024-0033).

**ПОЛИНАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛЫ КАК МЕМБРАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА
В НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

Алентьев А.Ю., Сырцова Д.А., Федотов А.С., Пономарев И.И.

**POLYNAFTOYLENEBENZIMIDAZOLES AS MEMBRANE MATERIALS
FOR HIGH-TEMPERATURE HYDROGEN RECOVERY IN PETROCHEMICAL
PROCESSES**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: alentiev@ips.ac.ru

Частично-лестничные полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ, рис. 1) известны как пленко- и волокнообразующие полимеры, обладающие предельно высокими значениями термостойкости (сохраняют высокие значения механической прочности вплоть до 400°C), огнестойкости, высокой химической и гидролитической стабильностью. Именно эти их особенности определили использование жаростойких волокон ПНБИ в космической технике. Однако недавно нами было обнаружено, что уже при комнатных температурах эти полимеры обладают привлекательными газоразделительными характеристиками [1]. Поэтому были исследованы перспективы использования ПНБИ как мембранных материалов для высокотемпературных газоразделительных процессов в нефте- и газохимии.

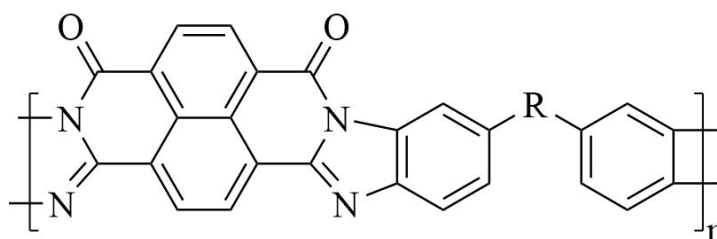


Рис. 1. Химическая структура ПНБИ.

Так, одной из перспективных задач высокотемпературного газоразделения является выделение водорода из синтез-газа различного состава, получаемого, например, газификацией угля, или паровой конверсией природного газа с последующей реакцией водяного газа при 200—300°C. Получаемая газовая смесь содержит от 20 до 40% CO₂, а также пары воды, остаточное количество CO, метана или сероводорода. Именно ПНБИ могут быть устойчивы в подобных условиях. На специально разработанном лабораторном стенде для экспериментального определения коэффициентов проницаемости газов дифференциальным методом при высоких температурах впервые проведены исследования транспортных параметров для гомогенных пленок ПНБИ и ряда газов (H₂, He, O₂, N₂, CO₂ и CH₄) в интервале температур от 25 до 250°C. Показано,

что для ПНБИ с увеличением температуры наряду с увеличением проницаемости водорода значительно возрастает селективность H_2/CO_2 , получены данные по кажущейся энергии активации всех газов. Для смесей газов H_2-CO_2 при $250^\circ C$ для двух ПНБИ (рис. 2) поток водорода остается постоянным, а фактор разделения с увеличением концентрации водорода в смеси резко увеличивается по сравнению с идеальной селективностью.

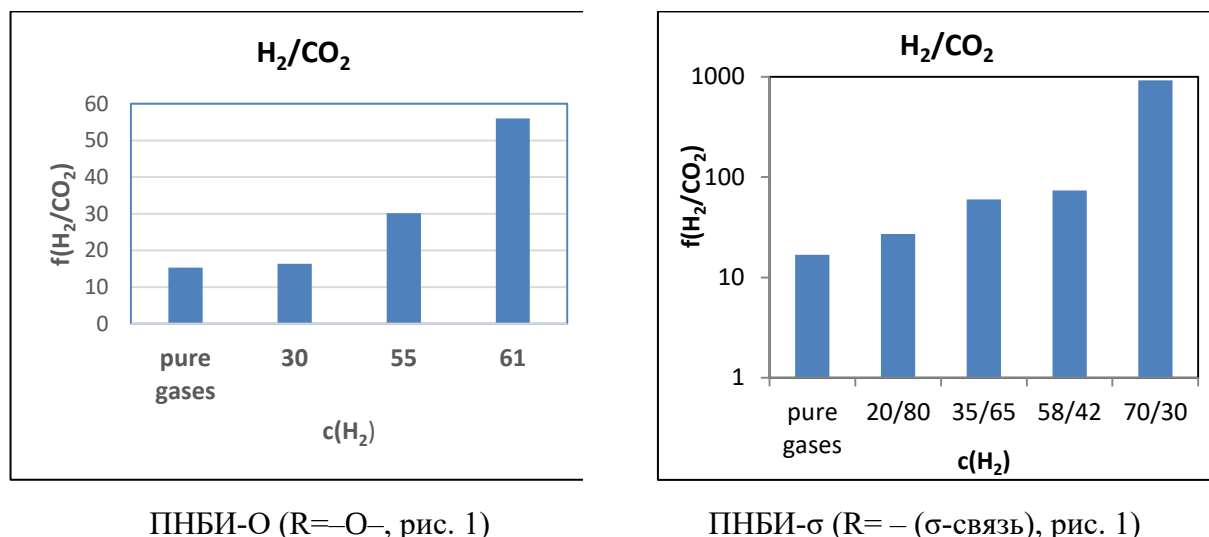


Рис. 2. Изменение фактора разделения смеси газов H_2-CO_2 различного состава при $250^\circ C$ для ПНБИ.

ПНБИ-О при $250^\circ C$ демонстрирует сочетание высокой проницаемости (160 Баррер) и селективности H_2/CO_2 (15), а для смесей газов H_2-CO_2 с увеличением содержания водорода до 60% фактор разделения возрастает до 56. В то же время, для ПНБИ-σ при $250^\circ C$ характерен еще более высокий уровень проницаемости водорода (225 Баррер) и селективности H_2/CO_2 (20), а для смесей газов H_2-CO_2 с увеличением содержания водорода до 70% фактор разделения превышает 900 [2], что приближает по селективности ПНБИ-σ к палладиевым мембранам. При этом в образцах ПНБИ-σ и для смесей газов H_2-CH_4 различного состава наблюдается аналогичная тенденция: при $250^\circ C$ с увеличением содержания водорода до 60% фактор разделения превышает 600 (рис. 3).

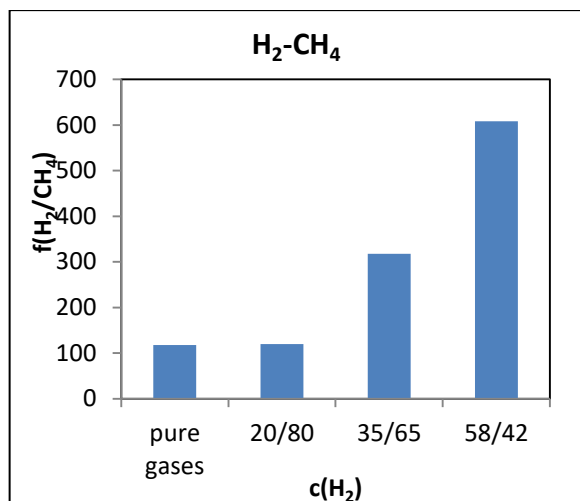


Рис. 3. Изменение фактора разделения смеси газов H_2 - CH_4 различного состава при 250°C для ПНБИ-σ.

Такие показатели, получаемые для смесей газов, по-видимому, связаны с особенностями микрогетерогенной структуры ПНБИ и транспорта газов в «микропорах», что свидетельствует о возможности эффективного применения ПНБИ как мембранного материала для процессов высокотемпературного мембранного газоразделения.

Одним из вариантов применения ПНБИ-σ как альтернативы палладиевой мембраны могут являться процессы мембранного катализа, в которых отвод водорода из реакционной зоны способствует сдвигу равновесия. Такой эксперимент был проведен в мембранном каталитическом реакторе в процессе дегидрирования кумола. Результаты эксперимента подтверждают возможность эффективного применения ПНБИ в каталитических процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-19-00222.

Литература

1. Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Ponomarev Iv.I., Razorenov D.Y., Skupov K.M., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Alentiev A.Yu. Polynaphthoulenebenzimidazoles for gas separation — unexpected PIM relatives // *Polymer*. 2022. V. 238. ID 124396. DOI: [10.1016/j.polymer.2021.124396](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124396)
2. Alentiev A.Y., Syrtsova D.A., Nikiforov R.YU., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Skupov K.M., Volkova YU.A., Ponomarev I.I. Polynaphthoylenebenzimidazoles as polymer materials for high-temperature membrane gas separation // *Polymer*. 2024. V. 308. ID 127394. DOI: [10.1016/J.POLYMER.2024.127394](https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2024.127394)

СОВРЕМЕННЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ ДЛЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лядов А.С.

ADVANCED MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES FOR LUBRICANTS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: lyadov@ips.ac.ru

Научно-технический прогресс в машино- и станкостроении характеризуется применением высоконагруженных и высокоскоростных узлов трения, что способствует повышению технико-экономической эффективности технологического оборудования и транспортной техники. Для обеспечения их надежной, долговечной и безопасной работы необходимы смазочные материалы (масла и пластичные смазки) с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками. Ключевым способом модификации товарных смазочных материалов является введение в их состав функциональных присадок, которые позволяют получать композиции с оптимальными свойствами в зависимости от условий эксплуатации. В ряде случаев к таким материалам предъявляются строгие экологические требования. Например, при разработке моторных масел все чаще применяют низкосольные присадки типа LowSAPS (Low-Sulphated Ash, Phosphorus and Sulphur). Эти компоненты не только сохраняют эффективность смазочной композиции, но и минимизируют негативное воздействие на системы нейтрализации выхлопных газов, обеспечивая более длительный срок службы катализаторов по сравнению с традиционными сольными присадками.

В Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН проводятся систематические исследования по созданию современных смазочных материалов и новых компонентов для них. Основное направление работы — разработка высокоэффективных функциональных присадок и оптимизация состава смазочных композиций на их основе. За последние годы учеными института был синтезирован ряд новых экологически безопасных присадок класса LowSAPS (Low-Sulphated Ash, Phosphorus and Sulphur), а также разработаны эффективные методы их получения [1].

В ходе проведенных исследований был разработан оригинальный метод синтеза органических эфиров диалкилдитиокарбаминовых кислот, содержащих алкильные группы C_2-C_5 как нормального, так и изо-строения [2]. Особое внимание было уделено изучению трибологических характеристик синтетических масел, модифицированных полученными соединениями. Экспериментальные данные свидетельствуют, что эфиры диалкилдитиокарбаминовых кислот проявляют выраженные антифрикционные свойства. Введение данных соединений в состав смазочных материалов в оптимальных

концентрациях приводит к: значительному снижению коэффициента трения, повышению износостойкости трущихся поверхностей, улучшению эксплуатационных характеристик смазочных композиций, что подтверждает перспективность использования разработанных присадок в качестве эффективных модификаторов трения.

Разработан принципиально новый класс противоизносных присадок, представляющих собой четвертичные аммонийные соли диалкилдитиокарбаминовых кислот [3]. Для их синтеза предложена одностадийная методика, заключающаяся во взаимодействии стехиометрических количеств диамина, сероуглерода и тетраалкиламмонийхлорида без необходимости выделения промежуточных продуктов. Такой способ получения характеризуется простотой реализации, высокой атомной экономичностью, отсутствием катализаторов. Исследования показали, что полученные соединения проявляют исключительную противоизносную активность в силиконовых маслах [4]. Показана зависимость противоизносного эффекта от длины алкильного радикала в анионной части молекулы, определена оптимальная концентрация присадки для того чтобы смазочная композиция проявляла наилучшие трибологические свойства.

Значимым трендом в развитии современного смазочного материаловедения является получение и исследование многофункциональных присадок, содержащих несколько активных центров в молекулярной структуре, отвечающих за различные функциональные свойства. Введение таких соединений в смазочные композиции позволяет существенно сократить количество компонентов, снизить общую себестоимость продукции, повысить эффективность за счет синергетического действия функциональных групп. В ИНХС РАН разработана серия инновационных присадок на основе диалкилдитиопроизводных 2,6-диметилфенола [5], обладающих уникальными характеристиками, а именно высокой антиокислительной активностью в сверхнизких концентрациях (0.1—0.5 мас.%) и проявлением эффективного противоизносного действия в условиях граничного трения [6].

Таким образом, в докладе будут продемонстрированы ключевые результаты многолетних исследований ИНХС РАН в области разработки функциональных присадок нового поколения, а также осязаны основные перспективные направления исследований, связанных с развитием концепции "умных" присадок с регулируемыми свойствами и использованием возобновляемого сырья для их получения.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Литература

1. Parenago O.P., Oganessova E.Yu., Lyadov A.S., Sharaeva A.A. Synthesis of environmentally safe antiwear additives to lubricating materials: state of the art and prospects // *Russian Journal of Applied Chemistry* 2020. V. 93(11). P. 1629—1637. DOI: [10.1134/S1070427220110014](https://doi.org/10.1134/S1070427220110014)
2. Oganessova E.Y., Bordubanova E.G., Lyadov A.S., Parenago O.P. Tribological performance of dialkyldithiocarbamic acid methyl esters in lubricating compositions // *Petroleum Chemistry*. 2022. V. 62. P. 672—676. DOI: [10.1134/S0965544122040132](https://doi.org/10.1134/S0965544122040132)
3. Патент RU 2787372 C1 (дата публикации 09.01.2023, Бюл. №1) «Способ получения противоизносной присадки для силиконовых смазочных» (авторы: Лядов А.С., Кочубеев А.А., Шараева А.А.).
4. Lyadov A.S., Oganessova E.Yu., Kochubeev A.A., Parenago O.P. New type of antiwear additives based on quaternary ammonium salts of dialkyldithiocarbamic acids for silicone lubricants // *Journal of Friction and Wear*. 2023. V. 44. P. 10—12. DOI: [10.3103/S1068366623010075](https://doi.org/10.3103/S1068366623010075)
5. Патент RU 2813196 C1 (дата публикации 07.02.2024, Бюл. №4) «Способ получения многофункциональной присадки для смазочного материала» (авторы: А.С. Лядов, А.А. Кочубеев, Э.Ю. Оганессова, Е.Г. Бордубанова, О.П. Паренаго).
6. Bordubanova E.G., Oganessova E.Yu., Lyadov A.S., Parenago O.P. New polyfunctional lubricating oil additive based on a sulfur-containing derivative of 2,6-dimethylphenol // *Doklady Chemistry*. 2023. V. 512. Part 2, P. 267—271. DOI: [10.1134/S0012500823600761](https://doi.org/10.1134/S0012500823600761)

СЕКЦИЯ I.

**НЕФТЕХИМИЯ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА,
ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ, ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ
НЕФТЕХИМИИ**

СОДЕРЖАНИЕ

У-I-1	177
У-I-2	182
У-I-3	187
У-I-4	189
У-I-5	192
У-I-6	195
У-I-7	198
У-I-8	202
У-I-9	206
У-I-10	215
У-I-11	217
У-I-12	221
У-I-13	225
У-I-14	228
У-I-15	232
У-I-16	234
У-I-17	236
У-I-18	240
У-I-19	243
У-I-20	247
У-I-21	251
У-I-22	255
У-I-23	257
С-I-1	261
С-I-2	266
С-I-3	272
С-I-4	276

C-I-5	278
C-I-6	282
C-I-7	285
C-I-8	289
C-I-9	291
C-I-10	293
C-I-11	296
C-I-12	301
C-I-13	303
C-I-14	306
C-I-15	309
C-I-16	311
C-I-17	313

**ПОДХОДЫ К ФОРМИРОВАНИЮ ХИМИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ НА
БАЗЕ ЦИФРОВЫХ ИНСТРУМЕНТОВ ИНЖИНИРИНГА**

Репетов В.Н., Корепанов С.А., Овчинников В.А.

**HELPING TO FORM CHEMICAL CLUSTERS WITH DIGITAL
ENGINEERING TOOLS**

ИЭС Инжиниринг и Консалтинг, Москва

E-mail: vladimir.repetov@ias-engineering.ru

На химическую отрасль РФ наложены ограничения в секторе малотоннажной и среднетоннажной продукции. Ограничения коснулись тысяч различных продуктов среднетоннажной химии. Наблюдается высокая зависимость от импортных поставок химической продукции, которая по многим позициям доходит до 60—100%. Большое количество критичных технологий стало недоступно.

Доля химического комплекса в ВВП России мала, по сравнению с другими странами. Перспектива роста поддерживается Правительством РФ. На рис. 1 приведена доля химического комплекса в ВВП разных стран по данным на 2024 год.

Доля химического комплекса в ВВП разных стран в 2024

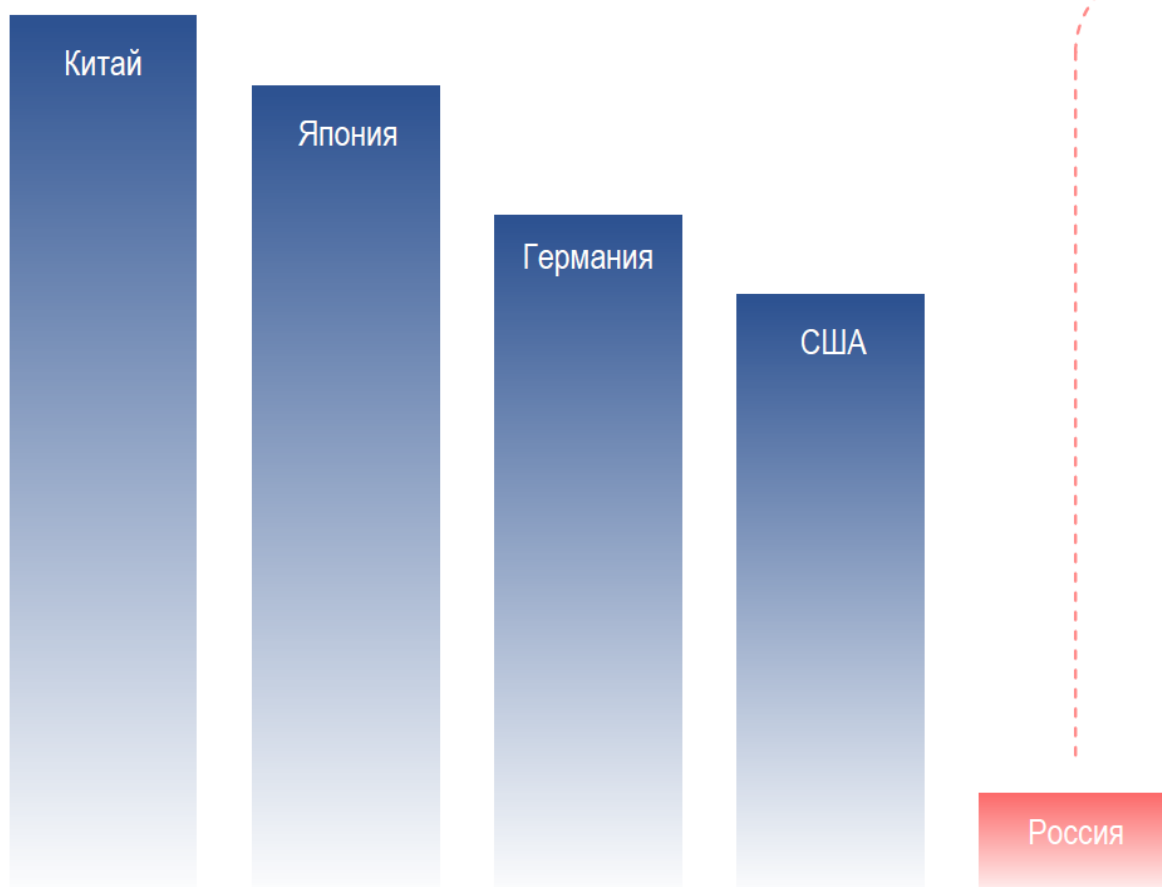


Рис. 1. Доля химического комплекса в ВВП разных стран.

Учитывая стратегический приоритет развития химической отрасли, на первый план выходит задача по формированию эффективных масштабных комплексов, отвечающих внутренним и внешним потребностям. Многовариантная технико-экономическая оценка является единственным способом в поиске оптимальной конфигурации химического комплекса.

Цифровой инструмент, имеющий в основе Линейное Программирование и комплексную базу данных, позволяет оперативно и эффективно выполнить скрининг вариантов комплекса на ранней стадии. Конфигуратор IAS позволяет сделать выбор оптимальных производственных процессов, а также конструирование технологических цепочек для производства продуктов или переработки заданных объемов сырья на базе цифровых инструментов инжиниринга.

КАКИЕ ПРОБЛЕМЫ РЕШАЕТ КОНФИГУРАТОР IAS

- Выбор оптимальных производственных процессов, а также конструирование технологических цепочек для производства продуктов или переработки заданных объемов сырья.
- Сложность учета множества факторов: сырье, CAPEX, OPEX, ограничения инфраструктуры.
- Долгий и дорогостоящий процесс разработки технологических конфигураций.
- Поиск оптимальной конфигурации с учетом максимизации прибыли и окупаемости инвестиций.

На рис. 2 приведена формула конфигуратора IAS.



Рис. 2. Формула конфигуратора IAS.

Конфигуратор IAS создан с использованием международной базы данных и включает в себя 1500 продуктов и 65 типов продуктов разных отраслей.

В качестве исходных данных используются данные клиента:

- Информация о существующей инфраструктуре
- Информация о рыночных нишах
- Информация об объемах инвестиций
- Информация о сроках реализации

ПРИМЕР БИЗНЕС-КЕЙСА

Исходные данные для рассмотрения бизнес-кейса приведена в таб.1.

Исследование чувствительности конфигурации к CAPEX при переработке аммиака.

Таблица 1. Исходные данные бизнес-кейса переработки аммиака.

Показатели	Единицы измерения	Значения
CAPEX	млн долл.	500-1300
Количество аммиака	тыс. т в год	510
WACC	%	16
Диапазон изменения стоимости продукции	%	15-20
Продукты переработки	-	Карбамид
		Азотная кислота
		Диаммонийфосфат
		Этаноламин
		Гексаметилендиамин
		Синильная кислота
		Изофталонитрил
		Метиламин
		Ацетаминофен
		Акрилонитрил
		Нитрат аммония
		Анилин
		Аспартам
		Бутиролактам
		Капролактам
		Нейлон

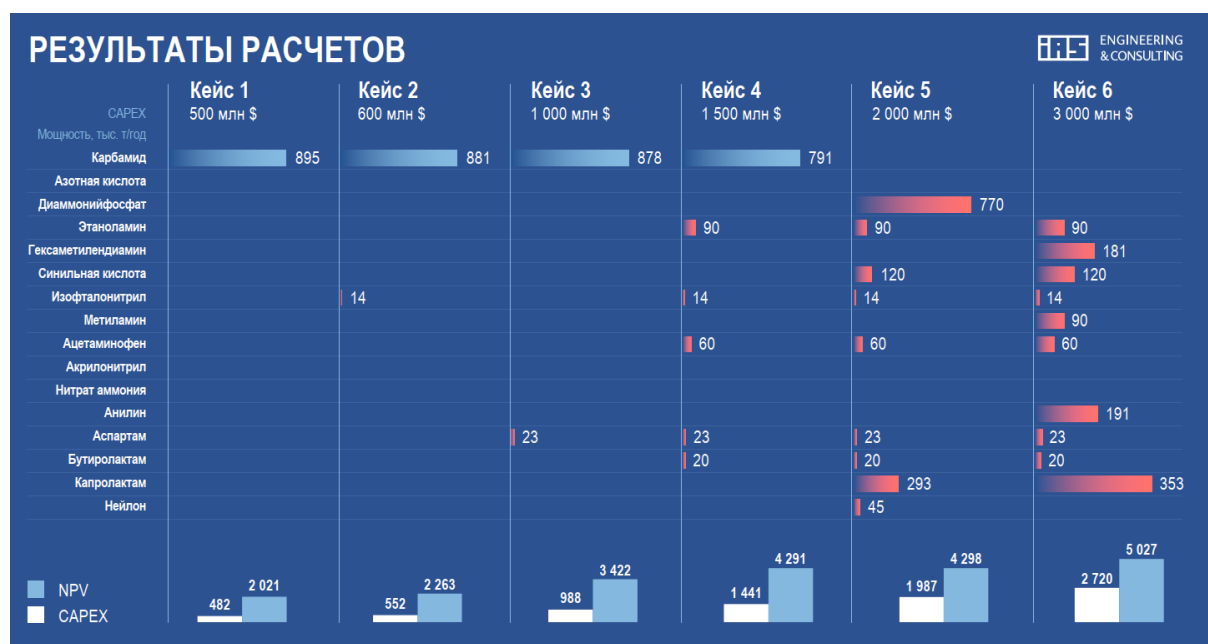
Допущения бизнес-кейса охватывают целевую функцию, принятые константы и ограничения. Допущения приведены в таб. 2.

Таблица 2. Допущения бизнес-кейса переработки аммиака.

ЦЕЛЕВАЯ ФУНКЦИЯ	КОНСТАНТЫ	ОГРАНИЧЕНИЯ
Максимизация NPV	Цена продукции	Диапазон производительности каждого процесса
	CAPEX для строительства каждой установки	Общий CAPEX
	OPEX при эксплуатации установки	Переработка аммиака – 510 тыс. т в год

Результаты расчетов бизнес-кейса приведены в табл. 3 и показывают чувствительность NPV к величине CAPEX.

Таблица 3. Результаты расчетов бизнес-кейса переработки аммиака.



При увеличении CAPEX на переработку аммиака для производства продукции с добавленной стоимостью достигаются большие NPV.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учитывая стратегический приоритет развития химической отрасли, на первый план выходит задача по формированию эффективных масштабных комплексов, отвечающих внутренним и внешним потребностям.

Многовариантная технико-экономическая оценка является единственным способом поиска оптимальной конфигурации химического комплекса.

Цифровой инструмент, имеющий в основе Линейное Программирование и комплексную базу данных, позволят оперативно и эффективно выполнить скрининг вариантов комплекса на ранней стадии.

**ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛБЕНЗОЛА В ООО «ГАЗПРОМ НЕФТЕХИМ
САЛАВАТ» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТЕЧЕСТВЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА
МАРКИ КТ-ГА-1**

**Алябьев А.С., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Юлдашева Е.М., Муллабаев И.М.
THE PRODUCTION OF ETHYLBENZENE USING DOMESTIC CATALYST
OF THE KT-GA-1 IN LIMITED LIABILITY COMPANY GAZPROM NEFTEKHIM
SALAVAT**

ООО «Газпром нефтехим Салават», Научно-технический центр, Салават

E-mail: 02uem@snos.ru

Цеолиты являются эффективными компонентами катализаторов в реакциях алкилирования ароматических углеводородов. После 1966 г. наступил период интенсивной разработки и внедрения в промышленность цеолитсодержащих катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью в этих процессах [1].

Производство этилбензола в ООО «Газпром нефтехим Салават» мощностью 230 тыс. тонн в год введено в эксплуатацию в 2003 г. На блоке газофазного алкилирования бензола этиленом с начала его эксплуатации использовался импортный катализатор марки Ebemax-1 (Компания «Clariant», Швейцария), содержащий цеолит ZSM-5 [2]. В связи с этим, целью наших исследований являлась разработка отечественного катализатора, не уступающего по свойствам импортному.

В результате проведенных исследований синтезирован катализатор для процесса газофазного алкилирования бензола этиленом в этилбензол. Катализатор получают путем смешения высокомолекулярного цеолита H^+ZSM-5 со связующим — псевдобемитом. Полученную смесь пластифицируют и формуют в гранулы, которые затем высушивают и прокаливают. Прокаленные гранулы обрабатывают раствором соляной кислоты, промывают деминерализованной водой, вновь высушивают и прокаливают [3]. Разработанный катализатор получил название КТ-ГА-1.

Первая промышленная партия катализатора КТ-ГА-1 была произведена в ЗАО «Нижегородские сорбенты» по разработанной в научно-техническом центре ООО «Газпром нефтехим Салават» прописи. В мае 2022 г. катализатор был загружен в реактор с последующим его пуском в эксплуатацию.

Опытно-промышленный пробег катализатора марки КТ-ГА-1 в ООО «Газпром нефтехим Салават» продолжался в течение двух лет. Так как свойства этилбензола-ректификата за этот период практически не изменились было принято решение продлить его эксплуатацию до 3-х лет, в то время как импортный катализатор использовался лишь 2 года.

Усредненный состав сырья (шихта-1) за период эксплуатации катализаторов Еbеmax-1 и КТ-ГА-1 приведен в табл. 1. Компонентный состав шихты-1 при использовании обоих катализаторов был постоянен и каких-либо регламентных нарушений выявлено не было.

Таблица 1. Компонентный состав сырья (шихта-1).

Наименование		Катализатор		
		Ebemax-1	КТ-ГА-1	
		Средние значение за период:		
Период использования катализатора		07.2020-07.2022	07.2022-07.2024	09.2024-06.2025
Компонентный состав, мас. %:	Норма			
Сумма парафиновых углеводородов	не нормируется	0.139	0.152	0.133
Бензол	не менее 98	99.168	99.338	99.282
Толуол	не более 0.55	0.141	0.108	0.100
ЭБ	не более 1	0.552	0.402	0.485
Сумма ксилолов	не нормируется	0.000	0.000	0.000
ИПБ	не нормируется	0.000	0.000	0.000
НПБ	не нормируется	0.000	0.000	0.000
ЭТ	не нормируется	0.000	0.000	0.000
Стирол	не нормируется	0.000	0.000	0.000
ПАБ	не нормируется	0.000	0.000	0.000
ДЭБ	не более 0.1	0.000	0.000	0.000
Сумма		100	100	100

Алкилирование бензола этиленом сопровождается образованием продукта реакции (алкилат-1), в состав которого входят: бензол, этилбензол (ЭБ) — целевой продукт, и побочные соединения, а именно, толуол, изомеры диэтилбензола (ДЭБ), полиэтилбензола (ПАБ), изомеры ксилола, этилтолуол (ЭТ), изопропилбензол (ИПБ), н-пропилбензол (НПБ).

Бензол, толуол, ЭБ и примеси разделяются на блоке ректификации. Изомеры ДЭБ перерабатываются в этилбензол на отдельном узле трансалкилирования бензола ДЭБ в ЭБ.

ПАБ направляются в процесс гидродеалкилирования для получения дополнительного количества бензола.

Состав алкилата-1 приведен в табл. 2. В период использования катализатора КТ-ГА-1 отмечено, что в алкилате-1 образуется большее количество целевого продукта — этилбензола, а сумма нежелательных примесей толуола, ксилолов, ИПБ, НПБ, ЭТ — меньше. Данный факт свидетельствует о высокой активности и селективности катализатора.

Плановые показатели по производству ЭБ были выполнены. Концентрации толуола, изомеров ДЭБ и ксилола не превысили норм ТР.

Таблица 2. Компонентный состав алкилата-1.

Наименование		Катализатор		
		Ebemax-1	КТ-ГА-1	
		Средние значение за период:		
Период использования катализатора		07.2020-07.2022	07.2022-07.2024	09.2024-06.2025
Компонентный состав, мас. %:	Норма			
Сумма парафиновых углеводородов	не нормируется	0.051	0.069	0.041
Бензол	не менее 70	86.274	85.024	84.300
Толуол	не более 0,5	0.134	0.105	0.090
ЭБ	не более 25	12.487	13.532	14.170
Сумма ксилолов	не более 0,03	0.009	0.011	0.013
ИПБ	не нормируется	0.008	0.008	0.010
НПБ	не нормируется	0.013	0.014	0.017
ЭТ	не нормируется	0.021	0.016	0.015
Стирол	не нормируется	0.004	0.001	0.002
ПАБ	не нормируется	0.020	0.045	0.054
ДЭБ	не более 4,2	0.979	1.175	1.288
В т.ч., сумма примесей толуола, ксилолов, ИПБ, НПБ, ЭТ		0.185	0.154	0.145

Этилбензол-ректификат используется в качестве компонента этилбензольной шихты для производства стирола. От степени чистоты этилбензола-ректификата зависит

качество производимого стирола, соответственно, ректификат должен соответствовать требованиям СТО 05766575.401731-2010 «Этилбензол-ректификат для производства стирола цеха №46 завода «Мономер». В табл. 3 представлены сравнительные данные по качеству этилбензола-ректификата на основе мониторинга работы катализаторов Еbеmах-1 и КТ-ГА-1.

Суммарное содержание в этилбензоле-ректификате нежелательных примесей толуола, ИПБ, НПБ, ЭТ и изомеров ксилола при эксплуатации катализатора КТ-ГА-1 ниже, чем при использовании катализатора Еbеmах-1 и соответствует требованиям ТР.

Таблица 3. Качество этилбензола-ректификата

Наименование		Катализатор		
		Ebemax-1	КТ-ГА-1	
		Средние значение за период:		
Период использования катализатора		07.2020- 07.2022	07.2022- 07.2024	09.2024- 06.2025
Компонентный состав, мас. %:	Норма*			
Сумма парафиновых углеводородов	не нормируется	0.005	0.005	0.005
Бензол	не нормируется	0.001	0.000	0.001
Толуол	не нормируется	0.071	0.052	0.060
ЭБ	не менее 99,3	99.764	99.831	99.794
Сумма мета- и пара- ксилолов	не нормируется	0.033	0.031	0.040
Орто-ксилол	не нормируется	0.009	0.006	0.007
ИПБ	не более 0,25	0.079	0.048	0.061
НПБ	не более 0,20	0.026	0.016	0.021
ЭТ	не нормируется	0.002	0.001	0.000
Стирол	не нормируется	0.010	0.010	0.011
Сумма ДЭБ	не более 0,0005	0.000	0.000	0.000
Сумма изомеров ксилола, НПБ, ИПБ, ЭТ		0.220	0.154	0.189

* по СТО 05766575.401731-2010

Результаты мониторинга процесса получения этилбензола при использовании катализаторов различных марок показали, что катализатор КТ-ГА-1 не уступает, а по

ряду показателей превосходит катализатор Ебемах-1. При этом срок службы катализатора марки КТ-ГА-1 составляет 3 года, а Ебемах-1 — 2 года.

Литература

1. Venuto P.B., Hamilton L.A., Landis P.S., Wise J.J. Organic reactions catalyzed by crystalline aluminosilicates: I Alkylation reactions // *Journal of Catalysis*. 1966. V. 5(1). P. 81—98. DOI: [10.1016/S0021-9517\(66\)80128-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(66)80128-8)
2. Павлов М.Л., Басимова Р.А., Алябьев А.С., Хабибуллин А.М., Готов А.П., Зиннуров Р.Р. Производство этилбензола в ООО «Газпром нефтехим Салават» // *Нефтепереработка и Нефтехимия*. Т. 7—8. 2023. С. 28—33.
3. Пат. 2812584 Российская Федерация, СПК В01J 37/04 (2023.08); В01J 21/12 (2023.08); В01J 29/40 (2023.08). Способ получения катализатора, катализатор и способ алкилирования бензола этиленом и его использованием. [Текст] / Павлов М.Л., Басимова Р.А., Алябьев А.С., Зиннуров Р.Р., Хабибуллин А.М.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Газпром нефтехим Салават». №2023112394; заявл. 15.05.2023, опубл. 30.01.2024, бюл. №4. 6 с.

СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ АЛКИЛФЕНОЛОВ И АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н.

JOINT SYNTHESIS OF ALKYLPHENOLS AND ALIPHATIC KETONES

Ярославский государственный технический университет, Ярославль

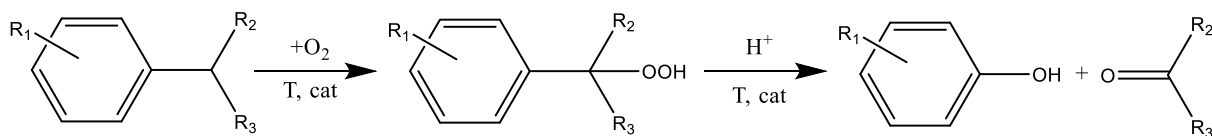
E-mail: frolovas@ystu.ru

Широкую популярность в нефтехимической промышленности имеют фенол и его алкильные замещенные, применяющиеся в производстве лакокрасочных покрытий, полимерных материалов, синтетических смол и пластических масс. В последнее время алкилфенолы активно применяются в фармацевтической промышленности при производстве лекарственных препаратов и косметических средств.

Среди промышленных способов получения алкилфенолов наибольшее распространение получил синтез этих соединений алкилированием фенола олефинами в присутствии гетерогенных катализаторов, а также сульфатный способ, заключающийся в сульфировании производного бензола серной кислотой с последующим щелочным плавлением полученного бензолсульфоната. Данные процессы характеризуются протеканием большого количества побочных реакций, что доставляет сложности в разделении продуктов в промышленных масштабах, а также жесткими условиями, применением агрессивных реагентов и образованием большого количества отходов.

Перспективным видится гидропероксидный метод получения фенола и его алкильных производных, базирующийся на доступном нефтехимическом сырье и состоящий из следующих стадий:

- синтез исходных производных бензола (кумола);
- жидкофазное аэробное окисление полученных алкилбензолов до их третичных гидропероксидов;
- кислотное разложение третичных гидропероксидов алкилароматических углеводородов в целевые продукты – алкилфенолы и соответствующие кетоны.



$\text{R}_1 = (\text{CH}_3)_n$, t-But; $\text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_m$; $\text{R}_3 = \text{CH}_3, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_p$; $n = 1, 2, 3$; $m + p = 2-7$.

Процесс во многом аналогичен известному «кумольному» способу синтеза фенола и ацетона, однако перенести промышленный опыт на синтез алкилфенолов и кетонов до сих пор не удалось по ряду причин, в основном связанных со сниженной реакционной способностью алкильных производных кумола на стадии окисления и возможностью образования смесей изомеров на всех стадиях.

Стоит отметить, что гидропероксидный метод позволяет варьировать не только спектр получаемых алкилфенолов, но и соответствующих кетонов. При использовании алкилбензолов с иной нежели изопропильной группой существует возможность синтеза метилэтилкетона, а также кетонов C_5-C_8 , в зависимости от состава исходного сырья. Указанные кетоны имеют повышенную ценность по сравнению с ацетоном. Так, метилэтилкетон входит в список критических комплектующих, но не производится в сколь-либо существенных масштабах в РФ.

Развивая ранее высказанные нашими предшественниками принципы получения фенола «кумольным» методом отработаны процессы получения фенола совместно с метилэтилкетонами и высшими кетонами; крезолов, ксилолов, мезитола, 2,3,5-триметилфенола, *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном.

Совокупность полученных данных составляет научно-техническую основу гидропероксидного метода получения широкого спектра алкилфенолов и кетонов, что существенно расширяет перспективы использования этого метода для синтеза органических соединений.

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ
ПРИСАДОК К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ
Ершов М.А., Капустин В.М., Савеленко В.Д.
CURRENT PROJECTS FOR THE PRODUCTION AND APPLICATION OF
ADDITIVES FOR MOTOR FUELS**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва
E-mail: ershov.m@gubkin.ru

В 2024 г. объем первичной переработки нефти составил 3.7 млрд т в мире и 267 млн т в России. Более 56% отечественного объема приходится на моторные топлива: 32% — дизель, 16.1% — бензин, по 4% — судовое и реактивное топливо. Рынок присадок (не включая высокооктановые добавки) представлен в основном бензиновыми компонентами (4 тыс. т/год), доля дизельных составила 45.5 тыс. т/год.

За последние 12 лет производство автобензина в России выросло на 8.8 млн т. Доля марок АИ-95 и выше увеличилась с 19% до 41%, однако дальнейшее развитие сдерживают отсутствие стратегии и медленное обновление автопарка.

Основной высокооктановый компонент — МТБЭ, его доля от общего объема составляет порядка 85%. После пандемии внутренний спрос вырос, профицит снизился до уровня менее 5%. В качестве альтернативы рассматривается этанол — менее токсичный и более простой в применении.

Сравнение стоимости МТБЭ и импортного этанола (с учетом доставки) в 2023—2024 гг. показывает, что биоэтанол оказался конкурентоспособнее даже без господдержки. Российский биоэтанол дешевле европейского. Обнуление топливного акциза может дополнительно усилить его экономические преимущества.

Таблица 1. Эффективность применения высокооктановых компонентов и добавок.

Наименование показателя	МТБЭ	ИБС	ИПС	Этанол	Метанол	Толуол	Кумол	N-МА
Среднее октановое число смешения по ИМ, ед.*	118	112	121	125	125	112	116	350
Требуемая концентрация для повышения ОЧИ на 1 ед., % масс.	3.6	4.5	3.2	2.9	2.9	4.5	3.8	0.4
Спотовая цена с учетом НДС и доставкой на НПЗ Поволжья, руб./т	95000	80000	110000	85000	20000	83000	75000	190000

Удельная стоимость повышения ОЧИ на 1 ед., руб./т	2340	2250	2560	1571	-280	2409	1731	615
Примечание: Приведены средние ОЧИ смещения в базовом бензине с ОЧИ не менее 90 при концентрации компонентов и добавок, обеспечивающей прирост ОЧИ не менее 3 ед.								

Производство авиационного керосина в России в 2023 г. составило 10.7 млн т, из которых около 85% было потреблено внутри страны. Отечественное производство топлива для реактивных двигателей находится в зависимости от единственной допущенной для применения противоизносной присадки UnicotJ. Разработка ее альтернативы ведется: в новой присадке применяются димеры жирных кислот, обеспечивающие аналогичные свойства. Наряду с этим, переход к гидродемеркаптанизации и развитие технологий окислительной демеркаптанизации открывают путь к выпуску топлива без необходимости использования таких присадок.

Рост выпуска зимнего и арктического дизельного топлива обеспечен депрессорно-диспергирующими присадками (ДДП) и внедрения процессов по улучшению низкотемпературных свойств дизельных топлив. Однако доля ДТ-З и ДТ-А остается низкой — 18.8% и 2.7%, соответственно. После 2022 г. спрос на ДДП резко снизился.

Российские производители ДДП зависят от импортных полимерных депрессоров. Развитие отечественных аналогов ограничено неопределенным спросом и ожиданиями модернизации НПЗ.

Основой российских цетаноповышающих присадок (ЦПП) остается 2-этилгексилнитрат. Рынок стабилен, влияние углубленной переработки неоднозначно. Алкилнитратные ЦПП эффективны, но могут конкурировать с противоизносными присадками. Пероксидные ЦПП менее эффективны (60–100%), но совместимы с другими компонентами и улучшают смазывающие свойства. Наилучшую совместимость показывает смесь с 0.2% ЦПП и 0.02% противоизносной присадки.

Противоизносные свойства топлива усиливаются при повышении содержания ПАВ, серы, вязкости и температуры выкипания. На рынке доминируют кислотные присадки из талловых и растительных масел. Из-за ограниченного ресурса низкозастывающих ЖКРМ в 2023 г. было импортировано около 3 тыс. т таких кислот.

На фоне роста потребления присадок развивается рынок брендового топлива. После ухода зарубежных производителей российские компании наладили выпуск многофункциональных присадок (МФП) с высокой степенью локализации и провели

необходимые испытания. Патентный анализ за 20 лет показал, что основой большинства моющих компонентов МФП является полиизобутилен (1000 г/моль), модифицируемый аминогруппами. Перспективными по эффективности и технологичности признаны алкенилсукцинимиды и основания Манниха. Ключевым долгосрочным риском для производителей МФП является отсутствие государственного нормативного обеспечения производства фирменных топлив при пристальном внимании регуляторов к ценовой ситуации.

**ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ИЕРАРХИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ РАЗЛИЧНОГО
СТРУКТУРНОГО ТИПА В АРОМАТИЗАЦИИ ИЗОФОРОНА**

Григорьева Н.Г., Кирсанов В.Ю., Бубеннов С.В., Кутепов Б.И.

**GRANULAR HIERARCHICAL ZEOLITES OF VARIOUS FRAMEWORK
TYPES IN ISOPHORONE AROMATIZATION**

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа

E-mail: ngg-ink@mail.ru

Важным направлением использования изофорона (продукт тримеризации ацетона) является получение из него 3,5-ксиленола (3,5-диметилфенол 3,5-ДМФ) — интермедиата в производстве высокоэффективных дезинфицирующих средств, инсектицидов, лекарственных препаратов, антиоксидантов, красителей, гидравлических и смазочных огнестойких жидкостей [1—5].

Одним из современных промышленных способов получения 3,5-ДМФ является весьма неэффективное его извлечение из фракций каменноугольной смолы [6]. Среди других способов синтеза 3,5-ДМФ можно отметить алкилирование фенола, дегидрирование 3,5-диметил-2-циклогексен-1-она, метод щелочного плавления м-ксилола. Процессы характеризуются низкими выходами и селективностью по 3,5-ДМФ ввиду образования большого количества побочных продуктов. В настоящее время наиболее перспективным процессом получения 3,5-ДМФ представляется гетерогенно-каталитическая ароматизация изофорона.

Примеры использования цеолитных катализаторов в реакциях получения 3,5-ксиленола ароматизацией изофорона немногочисленны.

В связи с указанным, представляет интерес изучить активность и селективность новых каталитических систем на основе модифицированных гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой Yh и ZSM-5h в синтезе 3,5-ДМФ.

В работе использовали катализаторы, полученные на основе цеолитов Na-Yh и Na-ZSM-5h, синтезированных по методике, описанной в [7].

Ионообменные образцы K-Yh, K-ZSM-5h получены ионным обменом исходных цеолитов с водорастворимой солью K при 80°C, 3 ч. Модифицированные оксидами металлов образцы MgO/Na-Yh, La₂O₃/Na-Yh, MgO/Na-ZSM-5h, 3%La₂O₃/Na-ZSM-5h, получали пропиткой по влагоемкости исходных цеолитов растворами солей Mg(NO₃)₂×6H₂O и La(NO₃)₃×6H₂O.

Синтезированные образцы охарактеризованы с помощью адсорбционных и спектроскопических методов.

Каталитические испытания проводили на проточной установке в реакторе с неподвижным слоем катализатора (2 г) при 350—450°C, атмосферном давлении, скорости подачи сырья 1 ч-1.

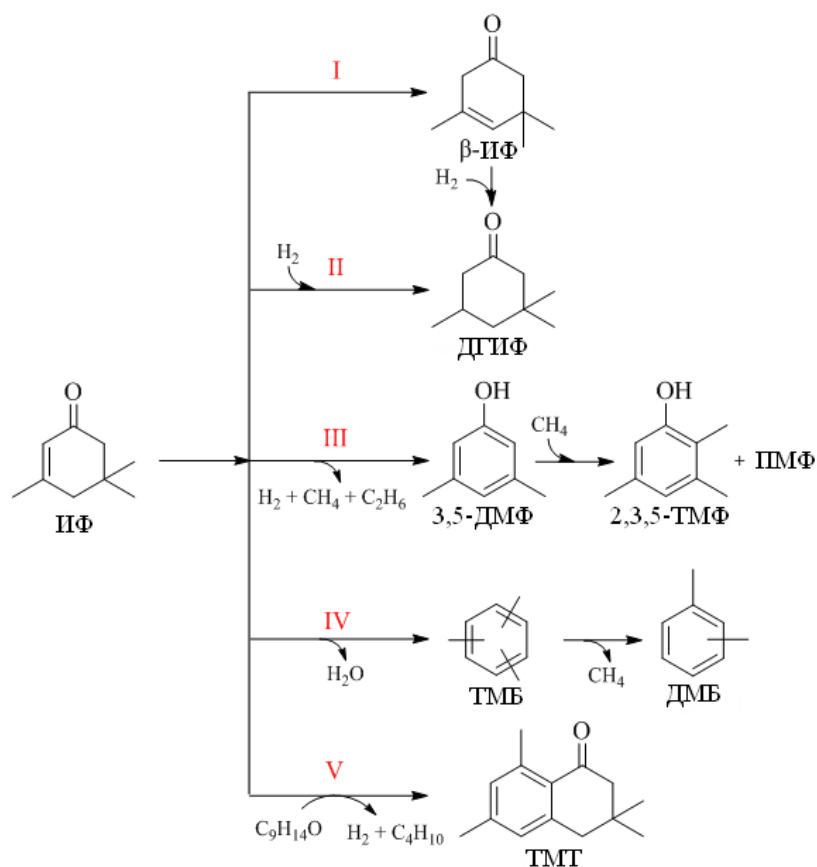


Рис. 1. Принципиальная схема химических превращений изофорона на цеолитах.

Изучение состава продуктов реакции показывает, что можно выделить пять основных направлений реакции (рис. 1): I) изомеризация изофорона в β -изофорон (β -ИФ); II) гидрирование изофорона и β -ИФ в дигидроизофорон (ДГИФ); III) ароматизация изофорона в 3,5-диметилфенол (3,5-ДМФ) и дальнейшее алкилирование последнего с получением 2,3,5-триметилфенола и других полиметилфенолов от монометил- до пентаметилфенола; IV) ароматизация изофорона в триметилбензолы (ТМБ) – мезитилен, псевдокумол, гемимеллитол; образовавшиеся триметилбензолы могут превратиться в диметилбензолы (ДМБ) — *o*-, *m*-, *p*-ксилолы; V) превращение изофорона в тетраметилтетралон (ТМТ). Кроме указанных соединений, в реакционной массе присутствуют линейные и циклические олефины ($\Sigma \text{C}_4\text{H}_8\text{--C}_7\text{H}_{12}$); непредельные кетоны линейного строения ($\Sigma \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$); «тяжелые» продукты конденсации изофорона (Σ остальных).

На цеолите Na-ZSM-5_h образуются углеводороды (24.4%), арены (26.0%) и продукты изомеризации и гидрирования ИФ (19.5%). Селективность образования 3,5-ксиленола составляет 5.4%. Модифицированные оксидами Mg и La образцы менее активны в реакции. В продуктах возрастает доля соединений, образующихся при изомеризации и гидрировании ИФ, а также аренов, главным образом, ТМБ.

Обмен катионов Na⁺ на K⁺ приводит к резкому увеличению конверсии ИФ до 88.0 % и максимальной селективности по целевому 3,5-ДМФ — 38.8%.

В целом, на модифицированных образцах цеолита Na-ZSM-5_h, интенсивно идет ароматизация с получением значительного количества ТМБ, которые далее деалкилируются в другие арены (бензол, толуол, ксилолы).

В результате изучения активности и селективности ряда катализаторов на основе цеолита Na-Yh показано, что конверсия ИФ уменьшается в ряду: K-Yh > MgO/NaYh > Na-Yh > La₂O₃/Na-Yh (400°C, 1ч⁻¹). Селективность по 3,5-ДМФ уменьшается в ряду: K-Yh >> MgO/Na-Yh > La₂O₃/Na-Yh > Na-Yh. На наиболее эффективном образце K-Yh селективность по 3,5-ДМФ достигает 78.6% при полной конверсии ИФ, что обусловлено его полифункциональностью: наличием одновременно кислотных и основных центров с оптимальным сочетанием их природы, концентрации и силы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 23-13-00213.

Литература

1. Ruther T., Müller M.-A., Bonrath W., Eisenacher M. The Production of Isophorone. // *Encyclopedia*. 2023. V. 3(1). P. 224—244. DOI: [10.3390/encyclopedia3010015](https://doi.org/10.3390/encyclopedia3010015)
2. Харлампович, Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы // М.: Химия, 1974. 376 с.
3. David Raju B., Rama Rao K.S., Salvapathi G.S., Sai Prasad P.S., Kanta Rao P. Role of support and promoter in the selective conversion of isophorone to 3,5-xylenol over chromia catalysts // *Topics in Catalysis*. 2004. V. 29(3—4). P. 167—174. DOI: [10.1023/B:TOCA.0000029799.19387.b7](https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000029799.19387.b7)
4. Патент 2627402 РФ. 2017
5. Neftegaz.RU. Переработка нефти, нефтехимия; 27.10. 2017
6. О.Н. Павлович. Состав, свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ – 2006. – 41
7. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Narender N., Pavlov M.L., Kutepov B.I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure // *RSC Advances*. 2017. V. 7(52). P. 32581—32590. DOI: [10.1039/c7ra04742h](https://doi.org/10.1039/c7ra04742h)

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ
СТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ
ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ/СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРОКРЕКИНГА
Н-ГЕКСАДЕКАНА**

**Глотов А.П., Засыпалов Г.О., Абрамов Е.С., Рубцова М.И., Пимерзин А.А.
CATALYSTS SUPPORTED ON NATURAL AND SYNTHETIC STRUCTURED
ALUMINOSILICATES FOR HYDROISOMERIZATION/SELECTIVE
HYDROCRACKING OF N-HEXADECANE**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: glotov.a@gubkin.ru

Реакция гидроизомеризации *n*-алканов на бифункциональных катализаторах лежит в основе крупнотоннажных процессов получения высокооктановых бензинов, низкозастывающих дизельных топлив, базовых масел III и III+ групп. Широко известно, что в качестве компонентов носителей таких катализаторов используют цеолиты, преимущественно с одномерной системой пор и каналов, а также металлы платиновой группы в качестве активной фазы [1]. Одной из главных проблем гидропереработки средне-дистиллятных и высококипящих фракций является низкая эффективность цеолитных катализаторов в превращении стерически-затрудненных молекул. Их размер соизмерим с размерами входных окон носителя, а в случае гетероатомных соединений адсорбция молекул субстрата на активных центрах катализаторов затруднена еще и наличием алкильных заместителей [2]. Это приводит к возникновению диффузионных ограничений, возрастанию влияния массопереноса и, как следствие, чрезмерному коксованию катализатора и снижению его активности. В этом случае, в качестве перспективных компонентов катализаторов можно рассматривать микро-мезопористые алюмосиликаты, обеспечивающие молекулярно-ситовые свойства катализатора благодаря наличию в их структуре микропор и минимизирующие влияние массопереноса за счет беспрепятственной диффузии «громоздких» молекул в мезоразмерных каналах. Среди мезопористых материалов природного происхождения особое внимание привлекает галлуазит, который представляет собой алюмосиликатные нанотрубки с внутренним диаметром 10—15 нм и длиной порядка 0.5—1.5 мкм, состоящие из слоев оксидов алюминия и кремния [3].

В данной работе синтезирован микро-мезопористый цеолит типа MRE путем псевдоморфной перекристаллизации алюмосиликатных нанотрубок галлуазита, приготовлен носитель и платиновый катализатор на его основе, изучены маршруты превращения *n*-гексадекана – модельного соединения средне-дистиллятных фракций, и закономерности процесса гидроизодепарафинизации дизельной фракции.

Синтез микро-мезопористого цеолита типа MRE проводили в гидротермальных условиях по авторской методике. В качестве темплата использовали гексаметилендиамин. Нанотрубки галлуазита выступали в качестве предшественника атомов кремния и алюминия, а также структурообразующего агента для формирования мезопор. В качестве дополнительного источника кремния использовали Ludox HS-40. После синтеза материал был высушен, прокален, подвергнут катионному обмену. Для приготовления носителя полученный микро-мезопористый материал был сформован с бемитом марки Sasol Pural SB (содержание оксида алюминия в носителе — 40 мас.%) в виде трилистников диаметром 1.5 мм, высушен и прокален. Полученный носитель был пропитан по влагоемкости водным раствором соли платины с последующей матурацией, сушкой и восстановлением в токе водорода при 450°C. В результате был получен катализатор ГИСГ-48.

По данным физико-химических исследований образец катализатора характеризуется сравнительно высокой удельной площадью поверхности — 252 м²/г, общим объемом пор — 0.48 см³/г, бимодальным распределением пор по размерам с максимумами при 8 и 14 нм, умеренной кислотностью — 460 мкмоль NH₃/г. Содержание платины составило 0.35 мас.%.

Испытания в модельной реакции превращения *n*-гексадекана и гидроизодепарафинизации гидроочищенной дизельной фракции проводили на лабораторной проточной установке с неподвижным слоем (фракция 35-50 меш) в диапазоне температур 300—350°C, давлении водорода 3.5 МПа, ОСПС = 3 ч⁻¹, кратности циркуляции = 600 нл/л.

Было установлено, что при увеличении температуры с 300 до 325°C конверсия цетана резко возрастает (с 13 до 87%), выход гидрогенизата не изменяется (99.6%). При этом выход изомеров С-16 возрастает почти в 8 раз (с 11.6 до 81.6%), что свидетельствует о преобладании маршрута изомеризации *n*-гексадекана. Показано, что дальнейшее увеличение температуры до 350°C приводит к количественной конверсии цетана, при этом возрастают выходы углеводородных газов (до 7.2%) и фракции 130—270°C (31.2%), снижается выход изомеров С-16 до 61.1%. Повышение изомеризующей активности катализатора, увеличение вклада механизма «key-lock» по сравнению с «pore-mouth» в микро-мезопористых каналах цеолита приводит к образованию мульти-разветвленных С₄, С₆, С₈ изомеров *n*-гексадекана с последующим их селективным гидрокрекингом до углеводородов керосиновой фракции [4]. Доказательством предполагаемого маршрута также служит то, что молярное соотношение изо-/*n*-алканы

составляет около 12 для фракции 130—270°C, что невозможно при карбокатионном механизме крекинга (соотношение изо-/н-алканы ~ 2-3).

В результате испытаний катализатора ГИСГ-48 в гидроизодепарафинизации гидроочищенной дизельной фракции, было установлено, что продукт соответствует требованиям, предъявляемым к арктическому дизельному топливу по параметрам фракционного состава, предельной температуры фильтруемости и температуре вспышки в закрытом тигле (табл. 1).

Таблица 1. Выходы углеводородных фракций и свойства получаемого продукта.

Выход углеводородных фракций, мас.%	ДТ-А минус 52	ДТ-А минус 44
C ₁ -C ₄	0.8	0.5
C ₅ – 120°C	4.2	2.5
120°C — к.к.	95.0	97.0
Температура вспышки в закрытом тигле фракции 120°C — к.к., °C	52	55

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10084, <https://rscf.ru/project/24-79-10084/>

Литература

1. Aljajan Y., Stytsenko V., Rubtsova M., Glotov A. ZSM-48 zeolite catalysts for hydroisomerization of linear paraffins, diesel and sustainable aviation fuels production: synthesis, characterization, and application // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2025. V. 1. P. 1—37. DOI: [10.1080/01614940.2025.2495547](https://doi.org/10.1080/01614940.2025.2495547)
2. Vu X.H., Armbruster U., Martin A. *Catalysts*. 2016. V. 6(12). № 183.
3. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A. et al. *Chemical Society Reviews*. 2021. V. 50, P. 9240.
4. Martens J.A., Vanbutsele G., Marin G.B. *Catalysis Today*. 2001. V. 65. P. 111

**ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ЦЕОЛИТА MFI ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**Павлов В.С.^{1,2}, Брутер Д.В.^{1,2}, Попов А.Г.¹, Ефимов А.В.¹,
Жолобенко В.Л.¹, Иванова И.И.^{1,2}**

**KINETIC CONTROL OF MFI ZEOLITE CRYSTALLIZATION FOR THE
DEVELOPMENT OF EFFICIENT CATALYST OF PETROCHEMICAL
PROCESSES**

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

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

E-mail: pavlov@ips.ac.ru

Цеолит структурного типа MFI является промышленным катализатором ряда важных процессов нефтехимического и органического синтеза, в частности, олигомеризации и алкилирования ароматических и алифатических соединений, гидродепарафинизации, диспропорционирования и изомеризации ароматических соединений, конверсии метанола в углеводороды. Данный цеолит обладает чрезвычайно высокой устойчивостью к дезактивации в процессах переработки углеводородов, превосходящей устойчивость цеолитов с другим размером пор и каналов.

Ключевые для каталитического применения свойства данного цеолита, такие, как его текстурные характеристики, а также концентрация, тип и локализация его активных центров, определяются механизмом и особенностями его кристаллизации. По этой причине изучение механизмов кристаллизации и формирования активных центров данного цеолита является актуальной задачей, но в достаточной мере оно проведено лишь для некоторых синтетических методик, поэтому существующие представления о синтезе цеолита MFI могут нуждаться в дополнении и уточнении. Целью представленного исследования являлось детальное изучение механизма и особенностей кристаллизации цеолита MFI на примере одной из классических синтетических методик получения данного цеолита, описанной в литературе [1], особенностью которой является близкое к среднему (по сравнению с другими методиками) соотношение оксида кремния и других реагентов, применяемых для синтеза цеолита MFI (вода, щелочь, источник алюминия, катион тетрапропиламмония). Особое внимание уделялось влиянию особенностей кристаллизации на текстурные свойства и локализацию активных центров цеолита, а также каталитическим свойствам полученного материала в реакциях олигомеризации олефинов, алкилирования толуола метанолом и конверсии метанола в углеводороды.

Кристаллизацию цеолитного материала проводили при 170°C в автоклаве из смеси состава $1\text{SiO}_2:0.02\text{Al}_2\text{O}_3:0.01\text{Na}_2\text{O}:0.3\text{TPABr}:25\text{H}_2\text{O}$, при этом время синтеза

составляло от 0 до 96 часов, а физико-химические свойства промежуточных продуктов тщательно анализировались с применением большого набора методов исследования (рентгеновская дифракция, СЭМ, элементный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, ЯМР и ИК-спектроскопия, в том числе, с применением молекул-зондов, ТПД аммиака и др.).

График зависимости степени кристалличности от времени (рис. 1) демонстрирует классическую S-образную кривую, которая, в соответствии с представлениями Деруане с соавт. [2] соответствует твердофазному механизму кристаллизации материала. С этим согласуются и такие свойства полупродуктов кристаллизации в интервале времени от 0 до 2.5 ч, как элементный состав и размер образующихся кристаллов (постоянные во времени), содержание темплата (ненулевое при нулевой кристалличности). Полная кристаллизация продукта (выход кристалличности в твердой фазе на 100%) происходит уже за 2.5 ч синтеза и далее не меняется до 96 ч синтеза, как и размер и морфология кристаллов полученного цеолита.

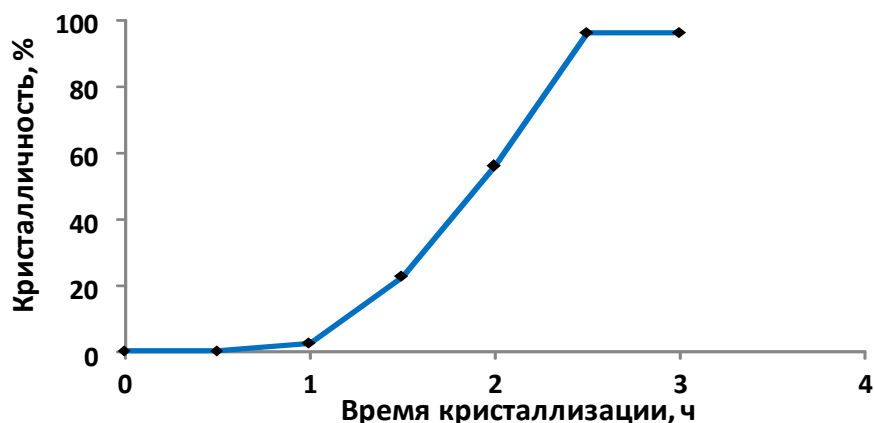


Рис. 1. Кривая кристаллизации цеолита MFI в интервале от 0 до 3 ч.

Вместе с тем, в период от 3 до 96 ч происходит изменение других свойств продуктов кристаллизации. В частности, в этот период наблюдается рост выхода цеолитной фазы с 78 до 93%. При этом соотношение Si/Al также меняется с 36 до 42, что соответствует осаждению в твердую фазу из раствора только оксида кремния, не содержащего оксида алюминия (рис. 2). Объем мезопор цеолита также сокращается с 0.12 до 0.07 см³/г (рис. 2), тогда как объем микропор, соответствующий высококристаллическому цеолиту, практически не меняется. Также существенным образом меняется и количество Бренстедовских центров на внешней поверхности материала с 10 до 6 мкмоль/г, при этом общее количество центров по данным ИК спектроскопии адсорбированного пиридина и ТПД аммиака соответствует лишь

изменению в элементном составе материала. Размер кристаллов по данным СЭМ не меняется с 2.5 до 96 ч кристаллизации, формирования кристаллов с другой формой и размером также не выявлено. Совокупность этих данных позволяет говорить о наличии второй стадии кристаллизации, происходящей с 3 до 96 ч кристаллизации (преимущественно в период 9—12 ч), сопровождающейся зарастанием транспортных мезопор силикалитом. Ранее в литературе не наблюдалось подобного явления, как правило, на второй стадии кристаллизации либо происходило укрупнение кристаллов по механизму Оствальдовского созревания, либо формирование кристаллов другого размера, поэтому в данной работе зарастание мезопор на второй стадии кристаллизации наблюдается впервые для цеолита MFI.

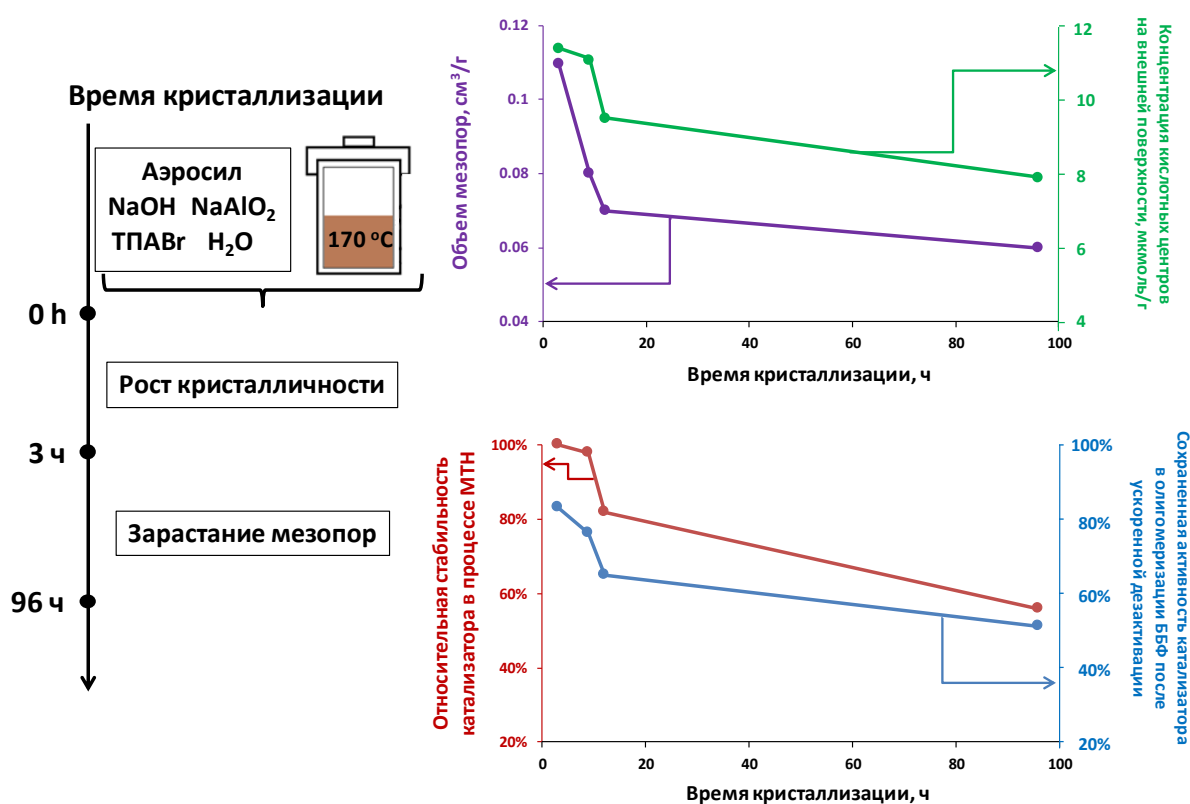


Рис. 2. Изменение физико-химических и каталитических свойств цеолита MFI по мере протекания второй стадии его кристаллизации.

Изменение физико-химических свойств на второй стадии кристаллизации существенным образом повлияло на каталитические свойства материала. Так, исследование цеолита в реакции конверсии метанола в углеводороды (процесс МТН) показало, что зарастание транспортных мезопор уменьшает время стабильной работы катализатора примерно в 1.6 раза (рис. 2). В олигомеризации бутан-бутиленовой фракции также производительность катализатора снизилась: если образец, полученный

после 3 ч кристаллизации после ускоренной дезактивации сохранял 80% своей начальной активности, то увеличение времени кристаллизации до 96 ч сокращало до 50% активность катализатора от начальной после ускоренной дезактивации в тех же условиях (рис. 2). В реакции алкилирования толуола метанолом образцы, полученные при большем времени кристаллизации, продемонстрировали существенно меньшую конверсию толуола и селективность по триметилбензолам, но большую селективность превращения в *n*-ксилол.

Таким образом, было показано, что в ходе твердофазной кристаллизации цеолита возможно наличие второй стадии, при которой меняются его текстурные свойства и локализация активных центров. Целесообразно проверять существующие методики приготовления цеолитных материалов на наличие такой фазы кристаллизации, поскольку ее правильное использование позволяет повышать эффективность работы катализаторов целого ряда актуальных нефтехимических процессов (олигомеризация, алкилирование, конверсия метанола в углеводороды) за счет кинетического контроля кристаллизации цеолитного материала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00005, <https://rscf.ru/project/23-73-00005/>

Литература

1. Popov A.G., Pavlov V.S., Ivanova I.I. Effect of crystal size on butenes oligomerization over MFI catalysts // *Journal of Catalysis*. 2016. V. 335. P. 155—164. DOI: [10.1016/j.jcat.2015.12.008](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.12.008)
2. Derouane E.G., Determmierie S., Gabelica Z., Blom N. Synthesis and characterization of ZSM-5 type zeolite I. physico-chemical properties of precursors and intermediates // *Applied Catalysis*. 1981. V. 1(3—4). P. 201—224. DOI: [10.1016/0166-9834\(81\)80007-3](https://doi.org/10.1016/0166-9834(81)80007-3)

НОВЫЕ НАНЕСЕННЫЕ Rh/N КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ненашева М.В., Ван Ханлинь, Горбунов Д.Н.

NOVEL SUPPORTED Rh/N CATALYSTS FOR REDUCTIVE HYDROFORMYLATION OF UNSATURATED COMPOUNDS

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Первичные спирты C_{3+} широко используются в качестве растворителей, компонентов лекарственных и парфюмерных средств, а также в качестве сырья для пластификаторов и ПАВ [1]. В промышленности основным методом их получения является двухстадийный процесс, в ходе которого олефины подвергаются гидроформилированию с образованием альдегидов, после чего альдегиды выделяют, очищают и гидрируют на отдельной установке до соответствующих спиртов [2]. Тандемная реакция восстановительного гидроформилирования позволяет сократить количество стадий получения первичных спиртов из олефинов (рис. 1): такой процесс подразумевает гидрирование образующихся в ходе гидроформилирования альдегидов в присутствии синтез-газа. Среди систем, обладающих способностью проводить оба последовательных превращения в одинаковых условиях, особый интерес представляют системы типа Rh/амин [3]. Амины характеризуются доступностью, широкими возможностями для модификации, а также более низкой токсичностью и чувствительностью к присутствию кислорода по сравнению с фосфиновыми соединениями, широко используемыми в классическом гидроформилировании. Другая важная задача, стоящая перед исследователями — создание стабильных и легко отделяемых гетерогенных катализаторов гидроформилирования: в промышленности используются преимущественно гомогенные системы, что приводит к дополнительным затратам, связанным с осложненной рециркуляцией катализатора.

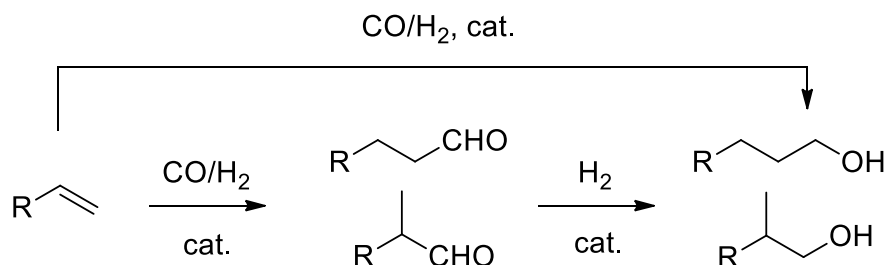


Рис. 1. Получение первичных спиртов из олефинов в тандемном процессе восстановительного гидроформилирования и в двухстадийном процессе.

Нашей группой были синтезированы новые нанесенные родиевые катализаторы трех различных типов (рис. 2): (1) катализатор PU-1 на основе полиуретанового материала, содержащего третичные аминогруппы; (2) катализатор PAF-EDA-Rh на основе полиароматического каркаса PAF-30; (3) катализатор SiEn-Me-Rh на основе нового кремнийсодержащего гибридного материала с полиэтилениминовыми фрагментами. Во всех случаях родий наносился на готовую азотсодержащую подложку путем пропитки из растворов комплекса $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$.

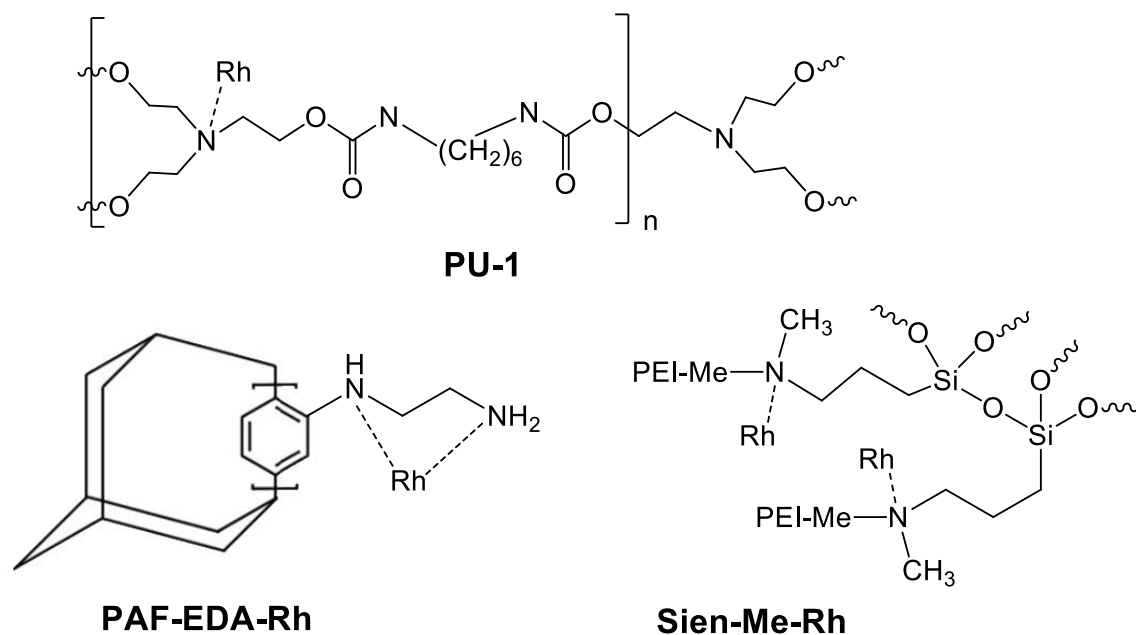


Рис. 2. Катализаторы PU-1, PAF-EDA-Rh и SiEn-Me-Rh.

Катализаторы оказались активны в восстановительном гидроформилировании модельного субстрата гексена-1 с образованием смеси спиртов C_7 , а также пригодны для многократного использования без существенного снижения выхода целевых продуктов, при этом, согласно данным АЭС ИСП, во всех случаях наблюдалось снижение содержания родия в катализаторе (Таблица 1). Наименьшее вымывание зафиксировано в случае гибридного катализатора SiEn-Me-Rh, который также характеризуется наиболее высокой удельной активностью.

Таблица 1. Содержание родия в катализаторах до и после многократного использования в гидроформилировании гексена-1 и значения TOF гидроформилирования для нанесенных катализаторов.

Катализатор	Содержание родия, мас.%	Содержание родия после пяти циклов, мас.%	TOF в ГФ гексена-1, ч^{-1}
PU-1	0.88	0.58	60 (5 МПа, 100°C)
PAF-EDA-Rh	5.48	3.51	80 (4 МПа, 110°C)
SiEn-Me-Rh	2.99	2.43	100 (5 МПа, 100°C)

Методами РФЭС, ПЭМ и рентгеновской абсорбционной спектроскопии было установлено, что во всех катализаторах до использования родий содержится в форме комплексов. После использования в восстановительном гидроформилировании на поверхности катализатора PAF-EDA-Rh наблюдается образование небольшого количества наночастиц, при этом сохраняется значительное преобладание родия в форме металлокомплекса; в случае катализаторов PU-1 и Sien-Me-Rh агрегации родия в ходе реакции не происходит.

Катализаторы были испытаны в восстановительном гидроформилировании ряда ненасыщенных субстратов (табл. 2).

Таблица 2. Восстановительное гидроформилирование различных непредельных субстратов на нанесенных родиевых катализаторах.

Катализатор	PU-1		PAF-EDA-Rh		Sien-Me-Rh	
Условия	S:Rh = 125, 6.5 МПа, 100°C, 7 ч		S:Rh = 145, 6 МПа, 90°C, 7 ч		S:Rh = 410, 5 МПа, 100°C, 3 ч	
Содержание в смеси, %						
Субстрат	альдегиды	спирты	альдегиды	спирты	альдегиды	спирты
Гексен-1	47	53	53	39	30	21
Октен-1	62	38	60	37	41	22
Децен-1	59	38	62	35	44	21
Додецен-1	63	32	69	25	35	23
Циклогексен	45	48	27	35	8	9
Стирол	16	82	51	48	26	42

Все катализаторы были активны в гидроформилировании линейных α -олефинов, стирола, а также субстрата с внутренней двойной связью — циклогексена, полученные альдегиды в условиях реакции гидрировались с образованием соответствующих спиртов. При увеличении времени реакции восстановительного гидроформилирования гексена-1 для всех катализаторов были получены выходы спиртов $C_7 > 90\%$.

Исследование выполнено в рамках государственного задания №121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Литература

1. Torres G.M., Frauenlob R., Franke R., Börner A. Production of alcohols via hydroformylation // *Catalysis Science & Technology*. 2015. V. 5. P. 34—54. DOI: [10.1039/C4CY01131G](https://doi.org/10.1039/C4CY01131G)

2. Franke R., Selent D., Börner A. Applied hydroformylation // *Chemical Reviews*. 2012. V. 112(1). P. 5675—5732. DOI: [10.1021/cr3001803](https://doi.org/10.1021/cr3001803)
3. Gorbunov D.N., Nenasheva M.V., Terenina M.V. Phosphorous-free nitrogen-containing catalytic systems for hydroformylation and tandem hydroformylation-based reactions // *Applied Catalysis A: General*. 2022. V. 647. ID 118891. DOI: [10.1016/j.apcata.2022.118891](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118891)

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО И КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Егазьянц С.В.

CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF GROUP AND COMPONENT COMPOSITION OF HYDROCARBONS OF OIL FRACTIONS AND THEIR PROCESSING PRODUCTS

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: egaz@petrol.chem.msu.ru

Целью данной работы — хроматографический анализ состава различных нефтяных фракций сочетанием методов капиллярной газовой хроматографии (КГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Все разделения проводили на жидкостном хроматографе.

Силикагель КСК-2 ($S = 350 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 100 \text{ Å}$), **силохром** С-80 ($S = 65 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 700 \text{ Å}$) и **силохром** С-80 ($S = 80 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 500 \text{ Å}$). Эти адсорбенты выпускаются промышленностью, геометрически однородны, легко подвергаются химическому модифицированию; свойства колонки, заполненной такими сорбентами, довольно легко воспроизводятся.

Бензины — прямогонная бензиновая фракция 80—180°C (БФ-1), платформат - высокооктановый компонент автобензинов, фракция 80—180°C (БФ-2), бензин каталитического крекинга, фракция 80-200°C (БФ-3). В этих фракциях важен аналитический контроль АУ и алкенов.

Таблица 1. Сравнительные данные требований стандартов Евро-2, Евро-3, Евро-4, Евро-5 и Евро-6 для автомобильных бензинов.

Показатели	Требования				
	Евро-2	Евро-3	Евро-4	Евро-5	Евро-6
Бензол, мас.%, не более	5.0	1.0	1.0	1.0	0.8
Сера, не более	0.05%	150 ppm	30 ppm	10 ppm	10 ppm
Ароматические компоненты, мас.%, не более	—	42	35	35	24
Олефиновые компоненты, % масс., не более	—	18	18	18	11
Кислород, не более %	—	2.7	2.7	2.7	2.7
Фракционный состав, мас.%					
до 100°C перегоняется, не менее	—	46	46	46	46
до 150°C перегоняется, не менее	—	75	75	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не менее	—	60	60	35-80	35-80
Наличие моющих присадок	—	Обяз.	Обяз.	Обяз.	Обяз.

Ужесточение экологических требований к качеству нефтяных топлив ограничивает содержание в бензинах ароматических углеводородов, сернистых соединений, а также и алкенов. Последние присутствуют в нефтях в незначительных количествах, но значительно больше их содержится в продуктах деструктивной переработки нефти. Непредельные углеводороды отличаются высокой реакционной способностью и поэтому легко полимеризуются и осмоляются, что приводит к снижению срока службы двигателей. В настоящее время в бензинах Евро-4 и Евро-5 разрешается присутствие только 14 мас.% непредельных углеводородов, в свою очередь, в бензинах Евро-6 присутствие непредельных углеводородов ограничено 11 мас.%. В настоящее время в состав товарных бензинов все больше вовлекаются в качестве компонентов бензины каталитического крекинга, содержащие алкены в количествах до 30—40%. Вовлечение этих компонентов не только расширяет сырьевую базу бензинов, но и позволяет увеличивать их октановые числа, поэтому в бензинах марки Евро-3 и Евро-4 рекомендуется контролировать содержание алкенов (табл. 1).

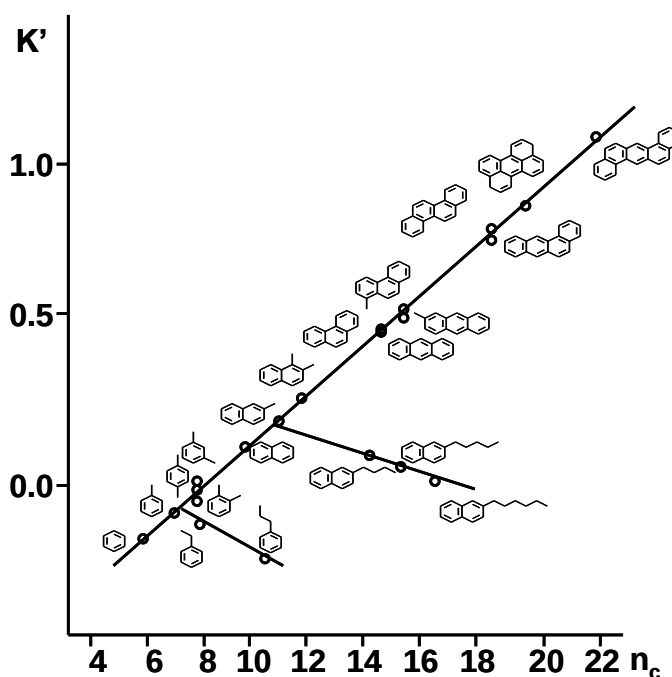


Рис. 1. Зависимость фактора удерживания от числа атомов углерода в молекуле углеводорода.

Нанесение металлов (Ca^{2+} , Al^{3+})

Полученные образцы адсорбентов обладают большими факторами удерживания K' и селективности по адсорбции бензола, α -метилнафталина и фенантрена из гексана, чем исходный силикагель КСК с гидроксiliрованной поверхностью (табл. 2).

Таблица 2. Удерживание бензола, α -метилнафталина и фенантрена на исходных и модифицированных адсорбентах ($\alpha_{\text{бензол}}=1$).

Адсорбент	$K' = (t-t_0)/t_0$			$\alpha_c = K_i/K_{\text{ст}(б)}$	
	Бензол	α -Метил-нафталин	Фенантрен	α -Метил-нафталин	Фенантрен
Силикагель КСК	0.30	0.50	0.80	1.70	2.70
Силикагель мод. Ca^{2+}	0.35	0.70	1.85	2.00	5.30
Силикагель мод. Al^{3+}	0.48	1.00	2.70	2.10	5.70

K' — фактор удерживания, $K_{\text{ст}}$ — фактор удерживания стандарта, t — время выхода ароматического углеводорода, t_0 — время выхода несорбируемого компонента, α_c коэффициент селективности разделения АУ.

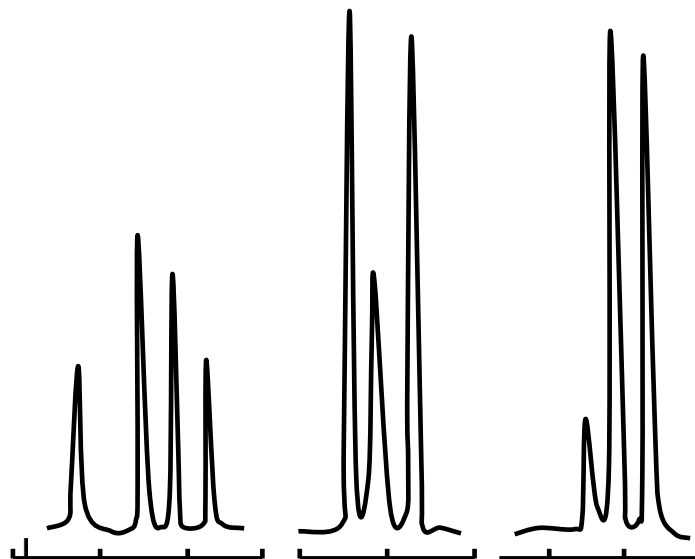


Рис. 2. Хроматограммы искусственной смеси (а) и бензиновых фракций БФ-2 (б) и БФ-1 (в); Хроматограмма а: 1 — CCl_4 ; 2 — бензол; 3 — нафталин; 4 — фенантрен; Хроматограммы б, в): 1 — насыщенные углеводороды; 2 — бензольная фракция, 3 — нафталиновая фракция.

На рис. 3 приведена хроматограмма наиболее сложного по составу бензина каталитического крекинга, представленного 223 пиками, определяющими, по крайней мере, 223 компонента. Разделение проводят на капиллярной стеклянной колонке (эффективность около 250 тыс. теоретических тарелок по n -гептану), оптимальные условия разделения бензинов приведены в таблице 2.

Для расчета индексов удерживания бензин анализируют в изотермических условиях при температурах 30, 80 и 100°C. При 30°C анализируют фракции до n -гептана включительно, при 80°C — от n -гептана до n -нонана и при 100°C от n -октана и выше. Время выхода несорбирующегося компонента определяется по пику метана, рассчитанные индексы удерживания сравнивают с литературными данными.

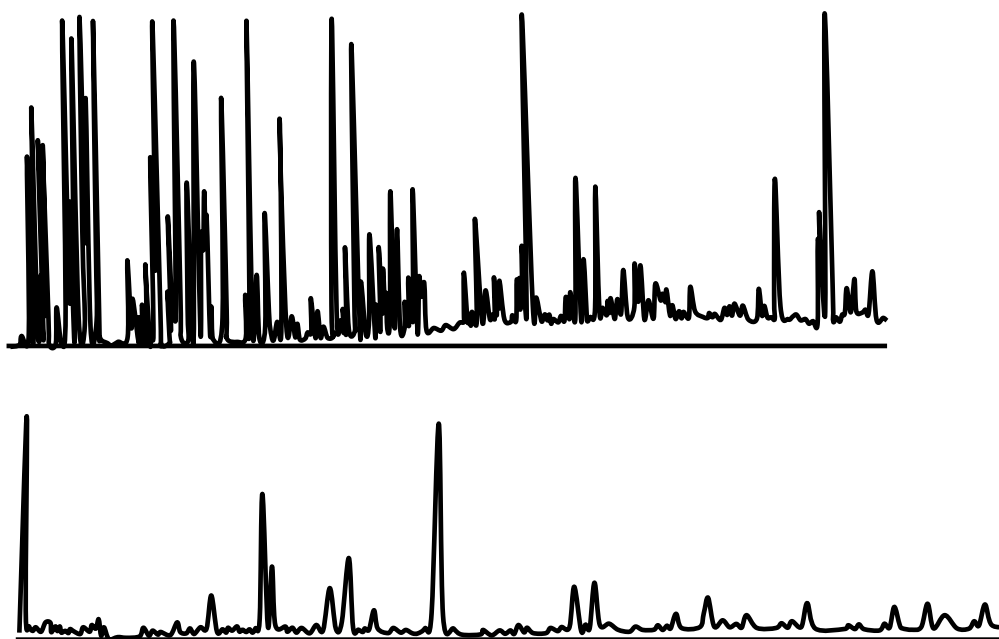


Рис. 3. Хроматограмма бензина каталитического крекинга.

Таблица 3. Оптимальные условия разделения компонентов бензина на капиллярной колонке.

Длина колонки	100 м
Диаметр колонки	0,25 мм
Неподвижная жидкая фаза	Сквалан
Расход газа-носителя (гелия)	1 мл/мин
Начальная температура	30°C
Конечная температура	100°C
Скорость программирования температуры	1 град/мин
Объем пробы	0.3 мл
Детектор	ПИД

Исследование индивидуального состава предварительно выделенных узких фракций АУ проводят методом КГХ, данные по этим разделениям приведены в табл. 3.

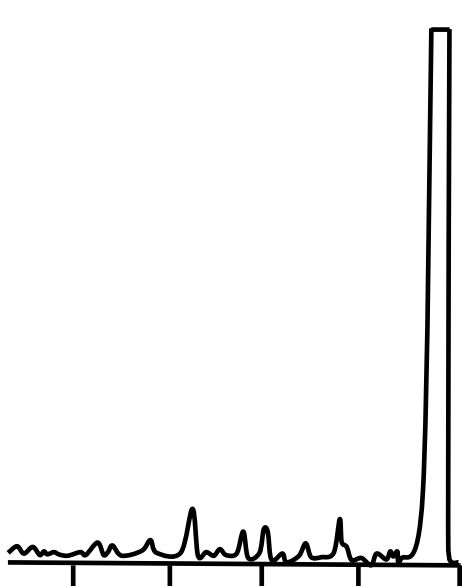


Рис. 4. Хроматограмма бензольной фракции бензинового топлива БФ-2 на капиллярной колонке с неподвижной фазой Карбовакс 20М.

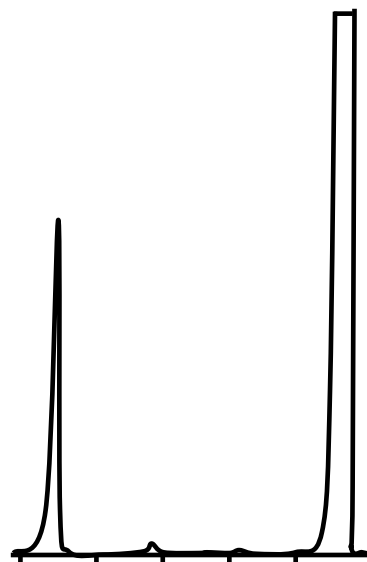


Рис. 5. Хроматограмма нафталиновой фракции бензинового топлива БФ-2 на капиллярной колонке с неподвижной фазой Карбовакс 20М (1-растворитель, 2-нафталин, 3-метилнафталин).

Таблица 4. Идентификация компонентов бензольных фракций БФ-1 и БФ-2 по рассчитанным логарифмическим индексам удерживания I на стационарной фазе Карбовакс20М.

Идентифицированный компонент	БФ-1		БФ-2	
	t, c	I	t, c	I
Бензол	261	971	262	971
Толуол	335	1035	330	1026
Этилбензол	446	1111	428	1101
<i>м</i> - + <i>п</i> -Ксилолы	465	1122	468	1123
Изопропилбензол	526	1151		
<i>о</i> -Ксилол	558	1169	580	1174
<i>н</i> -пропилбензол	610	1186	624	1180
1-Метил-3-этилбензол+ 1-Метил-4-этилбензол	652	1200	660	1202
1,3,5-Триметилбензол+ изобутилбензол	709	1216	726	1220
1-Метил-2-этилбензол	770	1231		
1-Метил-изопропилбензол	780	1234	785	1235
1,2,4-Триметилбензол	840	1248	850	1249
1-Метил-4пропилбензол+ 1-метил-3-пропилбензол	929	1265	942	1262
<i>н</i> -Бутилбензол	974	1274		
1,2-Диэтилбензол	1025	1283	1062	1289
1,2,3-Триметилбензол	1078	1291	1104	1295
1,4-Диметил-2-этилбензол	1157	1304		
1,3-Диметил-4-этилбензол	1205	1314		
1,3-Диметил-2-этилбензол	1469	1357		
1,2-Диметил-3-этилбензол	1548	1368		

1,2,4,5-Тетраметилбензол	1638	1380		
1,2,3,5-Тетраметилбензол	1742	1393	1758	1395
Метки алканов				
Метан	149		149	
Нонан	237		237	
Декан	305		305	
Ундекан	427		427	
Додекан	651		651	
Тридекан	1133		1131	
Тетрадекан	1801		1801	

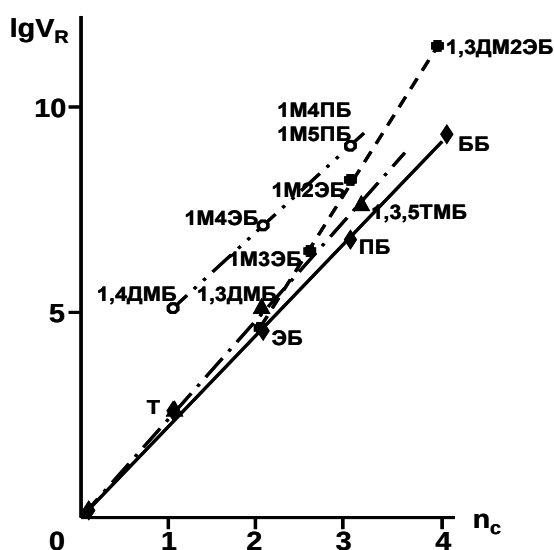


Рис. 6. Зависимость логарифма удерживаемого объема ($\lg V_R$) от числа углеродных атомов в молекуле ароматических углеводородов: Б — бензол; ДМБ — диметилбензол; МПБ — метилпропилбензол; ББ — бутилбензол; Т — толуол; ЭБ — этилбензол; ПБ — пропилбензол; ТМБ — триметилбензол.

$$I = 100 \cdot \frac{\lg V_{g,x}^0 - \lg V_{g,n}^0}{\lg V_{g,n+1}^0 - \lg V_{g,n}^0} + 100n \quad (1)$$

где V_g^0 — удельный объем удерживания, x , n и $(n+1)$ — индексы неизвестного соединения и двух алкановых углеводородов, располагающихся друг за другом в одном гомологическом ряду.

Для определения алкенов в бензинах применяют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием рефрактометрического детектора. На рис. 7 приведена хроматограмма разделения товарного бензина стандарта Евро-4 на колонке, заполненной алюминированным силикагелем КСК с применением рефрактометрического детектора. За счет высокой эффективности и селективности хроматографической колонки можно разделить НУ, алкены и АУ. С помощью метода «абсолютной» калибровки проводят количественное определение суммарного

содержания алкенов в бензинах стандарта Евро 4. Для подтверждения правильности полученных результатов проводят сравнение с данными КГХ (таблица 6). Удовлетворительное совпадение результатов двух методов подтверждает правильность используемой методики.

Таблица 6. Сравнительные результаты определения алкенов в бензинах методами КГХ и ВЭЖХ.

п/п	Углеводороды	КГХ			ВЭЖХ	
		объем. %	масс. %		объем. %	масс. %
1	Ароматика	37.807	38.611		40.012	41.214
2	Изо-парафины	30.868	29.119	Суммарные насыщенные углеводороды	44.121	43.754
3	Нафты	4.866	4.895			
4	n-Парафины	15.089	15.852			
5	Алкены	9.705	10.450			
6	Неизвестные углеводороды	1.665	1.075		5.595	4.991
	Всего:	100.00	100.00		100.00	100.00

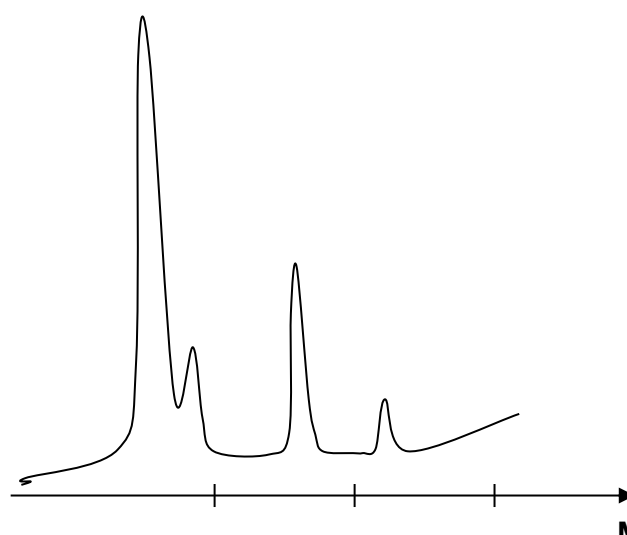


Рис. 7. Групповое разделение бензина стандарта Евро 4 на силикагеле КСК, модифицированном катионом алюминия из гексана. Детектор — рефрактометр. 1. Насыщенные углеводороды; 2. Алкены; 3. Моноциклические ароматические углеводороды; 4. Бициклические ароматические углеводороды.

Использование моторных топлив утяжеленного фракционного состава предъявляет особые требования к их химическому составу, который должен обеспечивать требуемые показатели их качества. По данным стандартов Евро-3 и Евро-4 особое внимание уделяется таким показателям дизельного топлива (ДТ), как цетановое число, вязкость, содержание серы, АУ и др. При определении АУ в ДТ важен групповой

состав этих фракций, позволяющий определять содержание МАУ, БАУ, ТАУ и сумму насыщенных углеводородов (*n*-алканы, *изо*алканы и нафтеновые углеводороды). Для определения химического группового состава ДТ используют методику разделения различных углеводородов на колонках, заполненных катионированными силикагелями методом ВЭЖХ с использованием спектрофотометрического детектора.

Фракции МАУ, БАУ и ТАУ выделяют методом препаративной ВЭЖХ из образцов ДТ на колонке длиной 500 мм и диаметром 15 мм, заполненной силикагелем КСК, модифицированным катионом кальция. Используют следующие длины волн: для МАУ — 218 нм, для БАУ — 230 нм, для ТАУ — 255 нм.

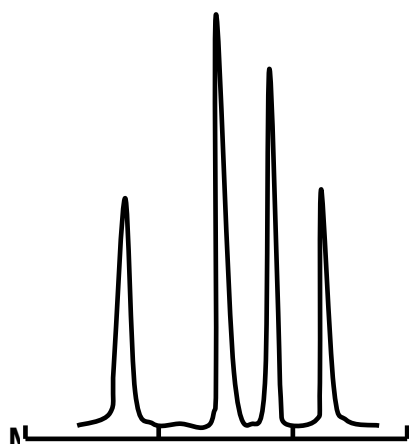


Рис. 8. Хроматограммы искусственной смеси (1 – CCl_4 ; 2 – бензол; 3 – нафталин; 4 – фенантрен)

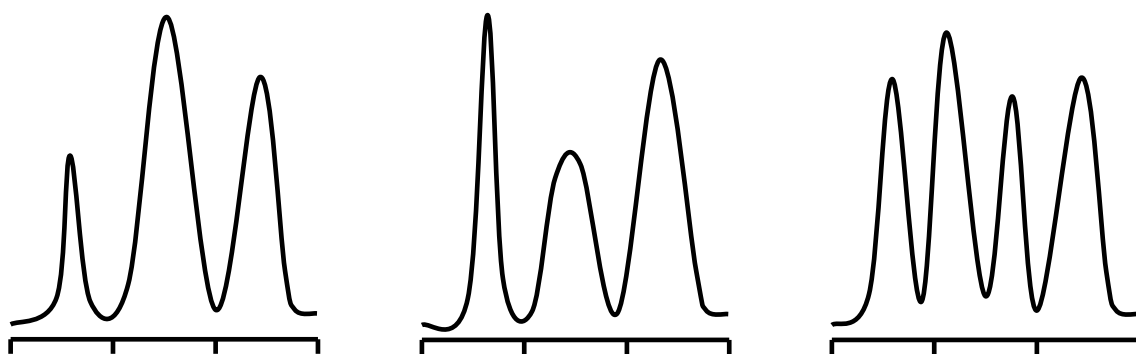


Рис. 9. Хроматограммы дизельного топлива при различных длинах волн УФ-детектора: а) 218 нм, б) 230 нм, в) 255 нм (1-насыщенные углеводороды, 2 – МАУ, 3 – БАУ, 4 – ТАУ) В качестве свидетеля НУ выступал CCl_4 .

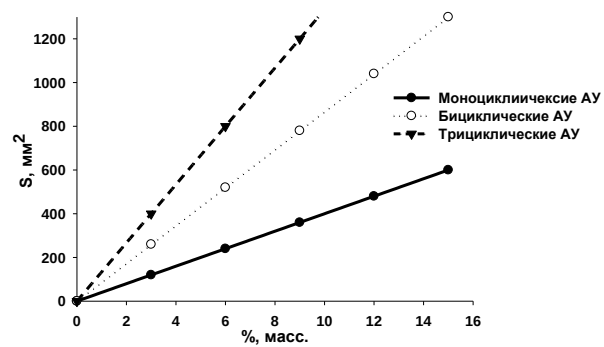


Рис. 10. Зависимость площади хроматографического пика от содержания определяемых групп АУ.

**ОПЫТ РЕАЛИЗАЦИИ НАУКОЁМКИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПРОЕКТОВ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ**

Пикалов И.С.

**IMPLEMENTATION HIGH-TECH TECHNOLOGICAL PROJECTS
EXPERIENCE IN MODERN CONDITIONS**

ООО «Нижегороднефтегазпроект», Нижний Новгород

E-mail: ilia.pikalov@nngproekt.ru

В настоящее время в условиях ведения секционной политики по отношению к Российской Федерации для реализации высокотехнологических и наукоёмких проектов ограничен доступ компаний к значительной части инженеринговых услуг, обеспечивающих поставку и разработку базовых проектов на технологические процессы с предоставлением лицензионных гарантий, а также на поставку и сервисное обслуживание проприетарного и высокотехнологического оборудования.

Возможность получения готового технологического продукта в рамках запроса в «единое окно» и получения технического решения в настоящее время невозможно. В сложившихся условиях это требует существенной перестройки подхода к реализации технологических проектов со всех сторон: от разработчика базового проекта, лицензиара технологического процесса до Заказчика/Застройщика, проектными и научно-исследовательскими организациями.

В докладе раскрыт опыт реализации высокотехнологических проектов ООО «ННГП», в том числе опыт взаимодействия по проектам с разработчиками базовых проектов «дружественных стран»; разработки базового проекта собственными силами проектной организации; адаптации и проблемы проектирования базовых проектов, выполненными силами Российских научно-исследовательских организаций.

Первым кейсом обозначена возможность разработки базового проекта собственными силами проектной организации (инжиниринговой компании) на примере реализации проекта «Газоперерабатывающая установка ГПУ-2» для ООО «Ставролен», в части реализации комплексного проекта развития месторождений Северного Каспия компании ПАО «ЛУКОЙЛ». По итогам разработки базового проекта предложены оптимальные варианты реализации проекта как с использованием высокотехнологического оборудования «дружественных» стран, так и с использованием оборудования, производимого в РФ, также предложены оптимальные решения по созданию глубокого холода, осушки и очистки газа в сверхкритических условиях, на что был получен патент РФ.

Вторым кейсом рассмотрена возможность выполнения инженерных работ ООО «ННГП» в сотрудничестве с Российскими научно-исследовательскими компаниями, на примере ВНИИОС-Наука, при реализации проекта технического перевооружения печей пиролиза для ООО «Ставролен». По итогам проведенных работ, выполнены технологические расчёты и модель печей пиролиз с целью максимизации переработки этанового сырья, разработана конструкторская документация на основные элементы печей пиролиза (радиантные и конвекционные змеевики, горелки, высокотемпературную футеровку и броню), поставка которых ранее осуществлялась только компаниями из «недружественных» стран. Печи успешно введены в эксплуатацию в конце 2024 года.

Третьим кейсом показана возможность оперативной реализации проекта в крайне сжатые сроки на примере реализации проектов узла замедленного коксования для АО «ТАНЕКО». Вопреки классической цепочке реализации проекта: разработка базового проекта -> разработка проектной документации -> разработка рабочей документации, - ООО «ННГП» совместно с ПАО «ТАНЕКО» реализовали альтернативный подход к реализации проекта, путём адаптации реализованного прототипа под альтернативные условия реализации, что позволило Заказчику сразу приступить к процедурам закупок основного технологического оборудования и реализовать проект УЗК2 в рекордные сроки 24 месяца с момента принятия инвестиционного решения, а также адаптировать технологические условия существующего прототипа к условиям реализации аналогичного проекта для АО «НЗНП». Данный подход с одной стороны снижает экономическую эффективность технологического процесса, за счёт использования оборудования проекта-аналога (при нормальной цепочки реализации проекта, часть оборудования могла бы быть оптимизирована для снижения CAPEX), однако за счёт ускорения процедур Закупки оборудования и материалов, а также использование проектных решений проекта-аналога позволяет значительно сократить жизненный цикл реализации инвестиционного проекта и опережающими темпами ввести производство в эксплуатацию. Ввод актива в более сжатые сроки (УЗК-1 – 40 месяцев, против УЗК-2 – 24 месяца) и получение операционной прибыли от ввода в эксплуатацию в разы перекрывает эффект от потенциальных оптимизационных решений технологического оборудования под условия проекта.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ И КИСЛОТНО-ЭКСТРАКЦИОННЫЙ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ НЕФТЯНЫХ ПОРФИРИНОВ

Миронов Н.А., Милордов Д.В., Тазеев Д.И., Якубов М.Р.

CHROMATOGRAPHIC AND ACID-EXTRACTION METHODS FOR ISOLATION OF PURE PETROLEUM PORPHYRINS

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский
научный центр РАН, Казань*

E-mail: n_mir@mail.ru

Тяжелые нефти с высоким содержанием ванадия могут служить источником получения нефтяных порфиринов. Содержание ванадилпорфиринов в тяжелых нефтях Волго-Уральского НГБ достигает 2 кг/т сырой нефти или 20 кг/т асфальтенов. Благодаря более простой структуре [1] нефтяные порфирины отличаются от животного-растительных представителей более высокой химической, фото- и термостабильностью [2]. Это делает потенциально возможным их применение в областях, в которых традиционно используются синтетические фталоцианины: в качестве красителей и пигментов, промышленных катализаторов, компонентов органических фотоэлементов и нелинейно-оптических материалов и т.д.

При фракционировании нефти металлопорфирины, среди которых преобладают ванадиловые комплексы, концентрируются в асфальтенах и смолах. Их извлечение из данных фракций возможно только путем поэтапного концентрирования многостадийным комплексом экстракционных и хроматографических процедур. Так, в работе [3] применялся стандартный подход к фракционированию сложных смесей с предварительным экстрагированием петропорфиринов из асфальтенов в аппарате Сокслета с последующим градиентным хроматографическим обогащением в 3—4 цикла. Такой способ слишком материально- и трудозатратен, поэтому мы решили разработать более простые способы получения чистых нефтяных порфиринов из асфальтенов, пригодные для лабораторного и промышленного масштабов производства. В качестве объекта исследования были выбраны асфальтены тяжелой нефти с УПВСН «Андреевка», обладающей следующими характеристиками: $\rho = 0.920 \text{ г/см}^3$, содержание V, Ni и S — 0.049, 0.005 и 4.9%, содержание смол и асфальтенов — 21.7 и 6.9%.

При разработке хроматографического способа были модернизированы все основные этапы стандартного подхода. Длительная экстракция в аппарате Сокслета была заменена осадительной экстракцией [4], заключающейся в осаждении избытком N,N-диметилформамида (ДМФА) неполярных асфальтеновых компонентов из раствора в бензоле с переходом полярных компонентов в слой ДМФА. Предлагаемые в литературе 3—4 цикла хроматографической очистки в градиентном режиме

элюирования двухкомпонентными элюентами возрастающей полярности были заменены двумя более простыми хроматографическими процедурами. Первая заключается в обогащении ДМФА-экстракта на колонке с увлажненным силикагелем АСКГ в качестве адсорбента и бензола в качестве элюента [5], вторая — в финальной очистке полученного концентрата ванадилпорфиринов на колонке с сульфокатионитом с применением хлороформа в качестве элюента [4]. Важным преимуществом разработанных процедур является изократический режим элюирования однокомпонентными элюентами, что упрощает хроматографический процесс и позволяет осуществлять регенерацию элюентов простой перегонкой. В качестве сульфокатионита предложено использовать смесь силикагеля АСКГ, серной кислоты и воды, взятых в соотношении 60:15:25. При таком составе он селективно удерживает азотсодержащие компоненты асфальтенов, но не ванадилпорфирины. Благодаря этому, ванадилпорфирины выходят из колонки в виде самой первой фракции, что многократно ускоряет процесс очистки. Схема процесса и динамика роста спектральной чистоты ванадилпорфиринов по мере их концентрирования показаны на рис. 1. Выход ванадилпорфиринов составил 12.2% от их содержания в исходных асфальтенах.

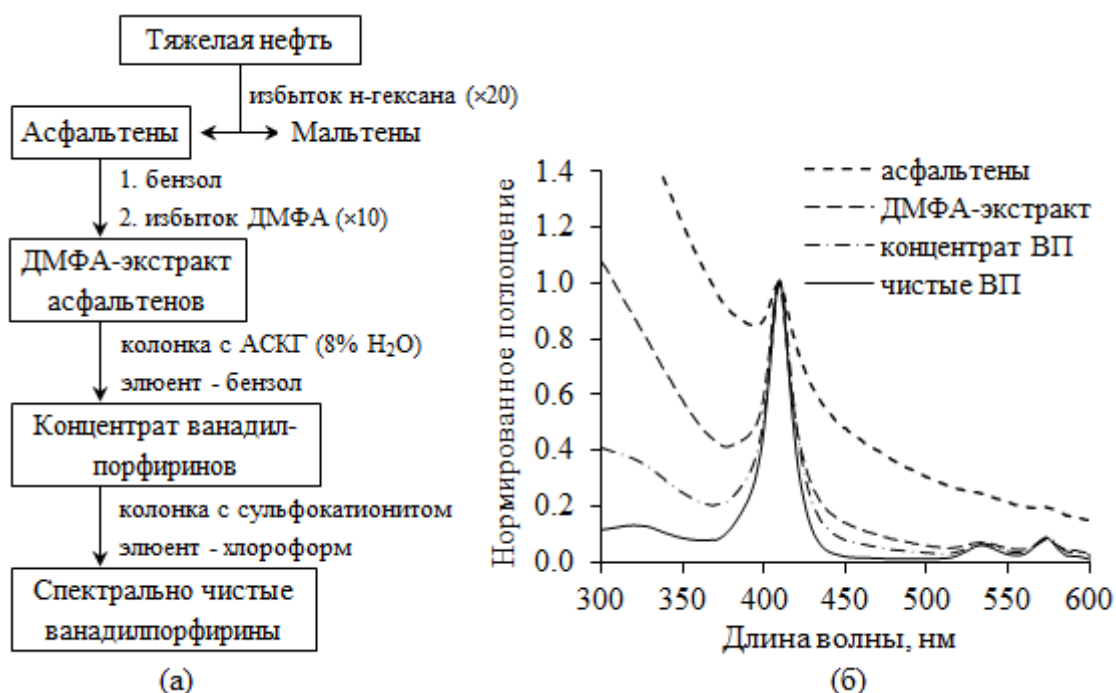


Рис. 1. Схема экстракционно-хроматографического извлечения ванадилпорфиринов (ВП) из тяжелой нефти (а) и спектры электронного поглощения промежуточных и финального продуктов очистки (б).

Поскольку хроматографическую очистку сложно реализовать в промышленном масштабе, мы приступили также к разработке экстракционного способа получения

чистых нефтяных порфиринов, не содержащего дополнительных хроматографических стадий. Сольвентная экстракция недостаточно селективна к нефтяным порфиринам, поэтому мы прибегли к кислотной экстракции, которая сопровождается деметаллированием металлопорфиринов, что переводит их в кислоторастворимую форму. Ранее такой способ применялся только для частичного концентрирования нефтяных порфиринов.

Для предварительно очищенных нефтяных ванадилпорфиринов было установлено, что при комнатной температуре деметаллирующим действием обладает только серная кислота, при этом требуется ее разбавление до 91% концентрации для ингибирования побочной реакции сульфирования порфиринов. Кинетические исследования показали, что чистые нефтяные ванадилпорфирины деметаллируются с высокой скоростью ($t_{1/2} < 1$ мин) и хорошим выходом (70%). При действии 91% серной кислоты на твердые асфальтены скорость деметаллирования ванадилпорфиринов уменьшается на три порядка ($t_{1/2} > 25$ ч) из-за лимитирующих реакцию диффузионных процессов в твердой фазе. Предварительное набухание асфальтенов в гептане ускоряет процесс деметаллирования на порядок. Независимо от скорости деметаллирования, в раствор серной кислоты переходят не более 22% нефтяных порфиринов, содержащихся в исходных асфальтенах, причиной чего является сильная адсорбция целевого продукта нерастворимыми асфальтенами. Ввиду экзотермичности данного процесса, нагрев реакционной смеси до 75°C непосредственно перед ее разработкой позволил добиться экстракции в раствор серной кислоты 30% порфиринов.

Вместе с безметальными порфиринами в кислотную фазу переходят также иные кислоторастворимые компоненты асфальтенов. Растворимость последних при разбавлении кислотной фазы водой снижается быстрее, чем безметальных порфиринов, при этом выпадающие в осадок асфальтеновые компоненты увлекают за собой из раствора часть порфиринов (рис. 2а), что негативно сказывается на их выходе. Для отделения безметальных порфиринов от кислоторастворимых асфальтенов был использован силикагель АСКГ, который проявил высокую селективность к порфиринам при их адсорбции из реакционной смеси, разбавленной водой до 50% концентрации серной кислоты (рис. 2б). Выход спектрально чистых безметальных порфиринов из асфальтенов составил 12.3% от теоретически возможного, что обусловлено их высоким агрегационным и адсорбционным сродством к асфальтенам.

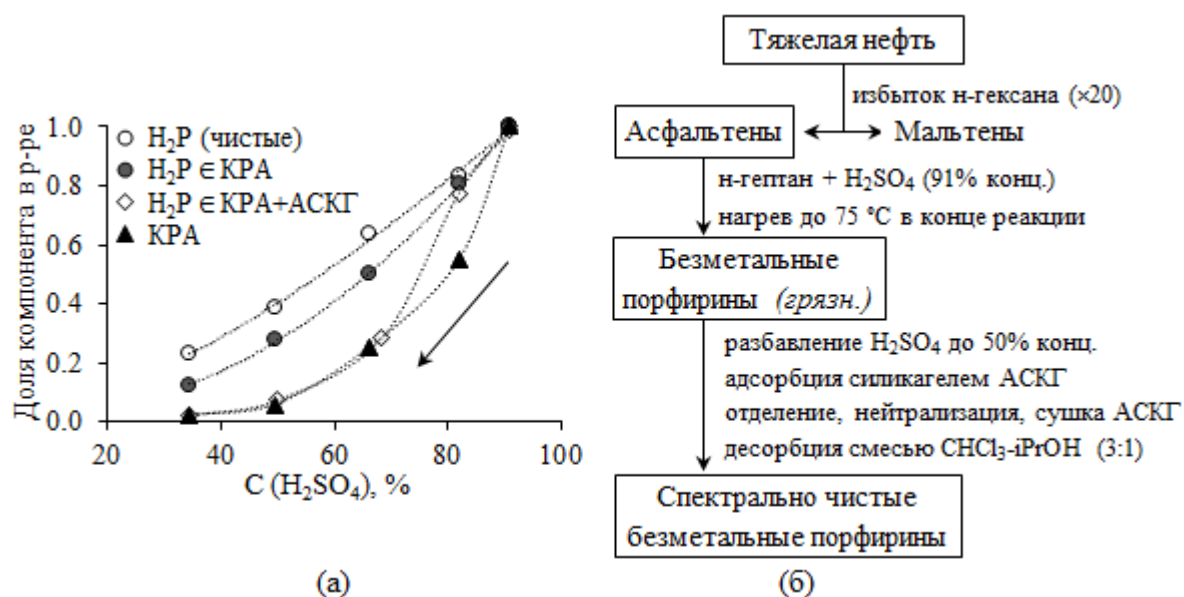


Рис. 2. Доля компонента, остающегося в растворенном состоянии, после разбавления водой реакционной смеси асфальтенов в 91% серной кислоте, где H_2P — безметалльные нефтяные порфирины, а КРА — кислоторастворимые асфальтены (а) и схема кислотно-экстракционного извлечения нефтяных порфиринов (б).

Состав ванадиловых и безметалльных порфиринов, полученных обоими способами был исследован масс-спектрометрическим методом высокого разрешения. Выяснилось, что в безметалльных порфиринах снижено содержание родопорфиринов, что объясняется повышенной устойчивостью их ванадиловых комплексов к действию серной кислоты по сравнению с нефтяными ванадилпорфиринами этио и ДФЭП типов.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 25-73-20101).

Литература

1. Mironov N.A., Milordov D.V., Abilova G.R., Yakubova S.G., Yakubov M.R. Methods for studying petroleum porphyrins (review) // *Petroleum Chemistry*. 2019. V. 59(10). P. 1077—1091. DOI: [10.1134/s0965544119100074](https://doi.org/10.1134/s0965544119100074)
2. Koifman O.I., Stuzhin P.A., Travkin V.V., Pakhomov G.L. Chlorophylls in thin-film photovoltaic cells, a critical review // *RSC Advances*. 2021. V. 11(25). P. 15131—15152. DOI: [10.1039/d1ra01508g](https://doi.org/10.1039/d1ra01508g)
3. Rytting B.M., Singh I.D., Kilpatrick P.K., Harper M.R., Mennito A.S., Zhang Y. Ultrahigh-purity vanadyl petroporphyrins // *Energy Fuels*. 2018. V. 32(5). P. 5711—5724. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.7b03358](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03358)
4. Mironov N., Milordov D., Abilova G., Tazeeva E., Yakubova S., Yakubov M. Preparative-scale purification of petroleum vanadyl porphyrins by sulfuric acid loaded macroporous silica // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2020. V. 24(4). P. 528—537. DOI: [10.1142/S1088424619501979](https://doi.org/10.1142/S1088424619501979)
5. Миронов Н.А., Тазеева Э.Г., Милордов Д.В., Якубова С.Г., Якубов М.Р. Влияние влажности мезопористого силикагеля на эффективность хроматографического извлечения нефтяных ванадилпорфиринов бензолом // *ЖПХ*. 2023. Т. 96(3). С. 305—315. DOI: [10.31857/S004446182303009X](https://doi.org/10.31857/S004446182303009X)

**ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ЦЕОЛИТНОГО
КАТАЛИЗАТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ В PtLaHY-
ФОРМЕ**

Темникова В.А., Герзелиев И.М., Максимов А.Л.

**REDUCTIVE REGENERATION OF ZEOLITE CATALYST FOR ISOBUTANE
ALKYLATION WITH BUTYLENES IN PtLaHY-FORM**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

Замена коррозионно-активных и вызывающих проблемы с охраной окружающей среды катализаторов — минеральных кислот (HF и H_2SO_4) промышленных процессов алкилирования изобутана олефинами на более безопасные гетерогенные, существенно снизит опасности и риски в химической промышленности [1]. Однако гетерогенные катализаторы (в частности, на основе цеолитов) довольно быстро дезактивируются в реакции алкилирования изобутана бутиленами и при реализации в промышленном масштабе будут требовать проведения частых регенераций, что усложнит технологию. Проблема усугубляется довольно значительной разницей условий проведения процессов алкилирования (жидкая фаза, температура до 100°C) и регенерации (газовая фаза, температура при проведении реакции в среде кислорода до 500°C). В литературе описаны различные приемы восстановления активности цеолитных катализаторов алкилирования изобутана бутиленами. В работах [2, 3] восстановление катализатора проводится в токе воздуха при температурах до 500°C . Однако, не все катализаторы способны хорошо восстанавливаться в токе воздуха, при дальнейшем увеличении температуры вероятно частичное разрушение кристаллической решетки. Также рассматривают восстановление катализатора в среде озono-воздушной смеси при средних температурах восстановления $125\text{—}150^\circ\text{C}$ [2]. Однако использование озона требует затраты на дополнительное оборудование. Есть сведения, что нанесенная платина на катализатор оказывает значительное влияние на эффективность реакции и регенерации катализатора в среде водорода [4].

В настоящем докладе приведены результаты исследований активности перспективного платину-содержащего катализатора алкилирования изобутана бутиленами, синтезированного на основе отечественного цеолита и его способности к восстановлению в сравнительно мягких условиях.

Катализатор готовили на основе цеолита NaY с модулем 5 промышленного производства. После ионного обмена катионов натрия в цеолите на катионы кальция, лантана и аммония и формовки в экструдаты (связующее глина, 30 мас.%) по методике, описанной в работе [5], пропитки основы катализатора платинохлористоводородной

кислотой ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), получили катионно-обменную PtLaHY-форму катализатора (степень обмена натрия 98 мас.%) с содержанием платины в количестве 0.2 мас.%. Выбор платины основан на приведенных в литературе [6–8] представлениях об ослабевании связи C–C на поверхности катализатора (контакта с кластерами благородных металлов Ir, Rh, Ru или Pt) за счет дегидрирования структур, т.к. разрыв связи C–C характеризуется чрезвычайно высокой энтальпией, которая может быть компенсирована большей энтропией с замещением связей C–H на связи C–металл. Нанесенная платина на носителе с кислотными центрами Бренстеда проявляет изомеризационную активность [6], что может благоприятствовать образованию высокооктановых изомеров ТМП. Рекомендуется использовать сравнительно небольшое количество благородных металлов, чтобы помимо возможности проводить восстановление катализатора можно было контролировать образование целевого продукта и минимизировать выход легких углеводородов.

Алкилирование изобутана бутиленами проводили по методике, описанной в работе [5]. Условия экспериментов: температура 75–95°C, давление 1.2–1.7 МПа, отношение изобутан:бутилены в сырье 10:1, объемная скорость подачи сырья по бутиленам 0.2 ч⁻¹, длительность 4 ч.

Показано, что оптимальные температурные условия проведения алкилирования изобутана бутиленами на синтезированном катализаторе с достижением наилучших каталитических показателей должны находиться на уровне 84–85°C.

Проведена оценка условий, при которых наблюдается восстановление активности катализатора до первоначального уровня. Для оценки температуры восстановления активности цеолитного катализатора алкилирования после проведения эксперимента применяли совмещенный термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией [9]. Выявленные условия регенерации: температура — 260°C, среда — водород, давление 1.2 МПа, объемная скорость подачи водорода 1000 ч⁻¹, выдержка — 4 ч.

Для подтверждения стабильности полученных результатов проведена восстановительная регенерация без выгрузки катализатора в 14 циклах реакция – восстановительная регенерация – реакция. Результаты экспериментов (рис. 1) показали, что каталитическая активность от цикла к циклу остается практически на одном уровне: конверсия бутиленов составляет 100 мас.%, выход алкилата в расчете на бутилены в сырье не ниже 200 мас.% (теоретический выход 204 мас.%), селективность по триметилпентанам 78–82 мас.%. Количество образующихся в ходе алкилирования

углеводородов C9 и выше не превышает 4,5 мас.%. Физико-химические исследования катализатора после проведения экспериментов в 14 циклах реакция — восстановительная регенерация — показало практически полное отсутствие в нем структурных изменений.

В докладе приводится представление о химизме и механизме влияния платины на восстановление активности катализатора в процессе регенерации катализатора.

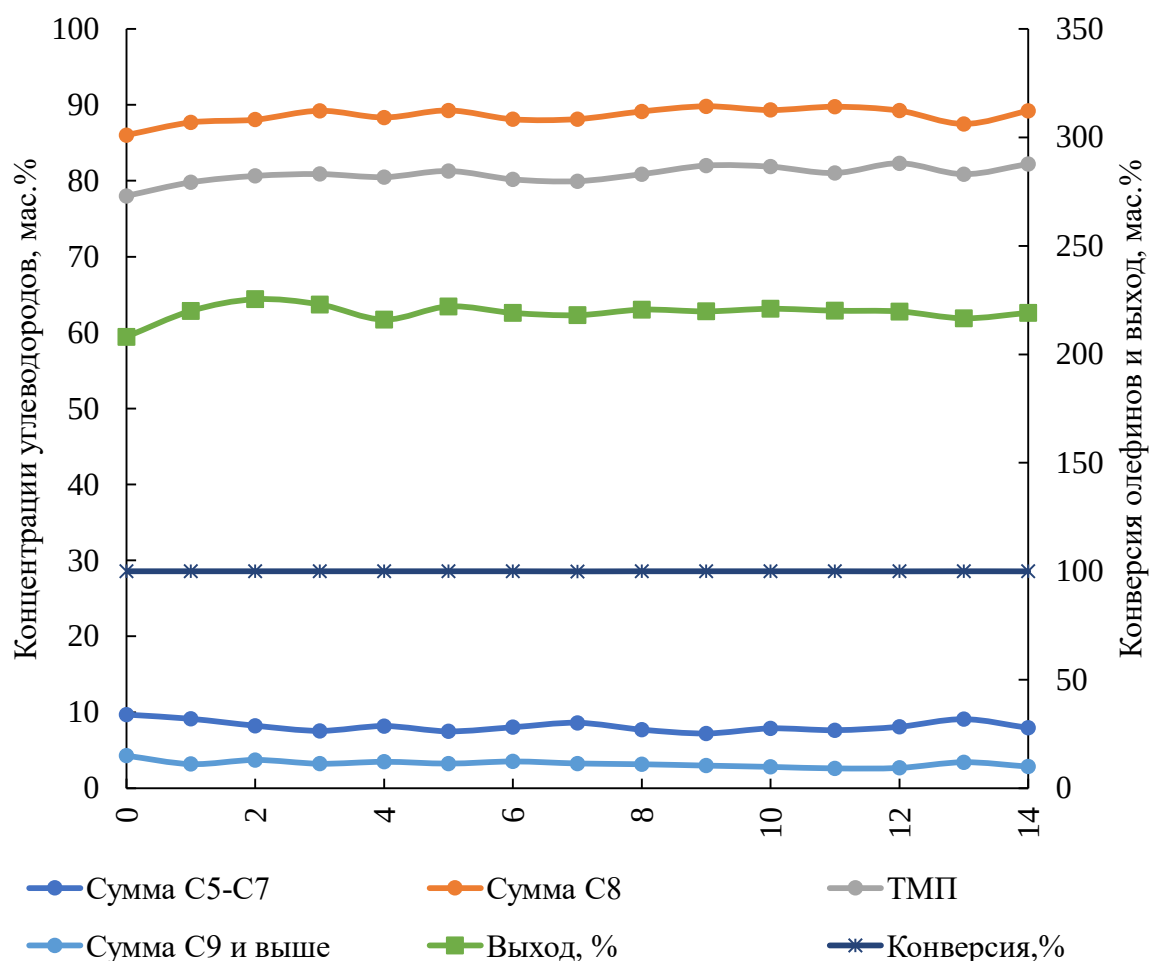


Рис. 1. Каталитические показатели катализатора PtCaLaHY-форме после 14 циклов реакция-регенерация

Полученные результаты свидетельствуют, что катализатор в PtCaLaHY-форме на основе отечественного цеолита может быть взят за основу для применения в перспективном промышленном процессе алкилирования изобутана бутиленами.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Литература

1. Aworabhi E., Ezeh E.M. Mitigating hazards and risks in alkylation units through inherently safer design principles and effective assessment // *Life Cycle Reliability and Safety Engineering*. 2024. V. 13(3). P. 373—397. DOI: [10.1007/s41872-024-00264-8](https://doi.org/10.1007/s41872-024-00264-8)
2. Querini C.A. Isobutane/butene alkylation: regeneration of solid acid catalysts // *Catalysis Today*. 2000. V. 62(2—3). P. 135—143. DOI: [10.1016/S0920-5861\(00\)00415-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00415-6)
3. Rørvik T., Mostad H., Ellestad O.H., Stöcker M. Isobutane/2-butene alkylation over faujasite type zeolites in a slurry reactor. Effect of operating conditions and catalyst regeneration // *Applied Catalysis A: General*. 1996. V. 137(2). P. 235—253. DOI: [10.1016/0926-860X\(95\)00282-0](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00282-0)
4. Shao B., Ren K., Zhang C., Lin M., Zhou Sh., Li Y., Zong B. Effect of metal precursors on the performance of Pt/Y catalysts for isobutene-butene alkylation reaction-regeneration // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2023. V. 62(46). P. 19619—19628. DOI: [10.1021/acs.iecr.3c02761](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02761)
5. Герзелиев И.М., Темникова В.А., Басханова М.Н., Максимов А.Л. Алкилирование изобутана бутиленами на катализаторах с различными цеолитами NaX в CaLaHX-форме // *Журнал Прикладной Химии*. 2020. Т. 93(10). С. 1490—1498. DOI: [10.31857/S00444461820100114](https://doi.org/10.31857/S00444461820100114)
6. Zhang W., Kim S., Sarazen M.L., HE M., Chen J.G., Lercher J.A. Advances and challenges in low-temperature upcycling of waste polyolefins via tandem catalysis // *Angewandte chemie*. 2025. V. 64(22). E202500559. DOI: [10.1002/ANIE.202500559](https://doi.org/10.1002/ANIE.202500559)
7. Flaherty D.W., Hibbitts D.D., Iglesia E. Metal-catalyzed C–C bond cleavage in alkanes: effects of methyl substitution on transition-state structures and stability // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. V. 136(27). P. 9664—9676. DOI: [10.1021/ja5037429](https://doi.org/10.1021/ja5037429)
8. Hibbitts D.D., Flaherty D.W., Iglesia E. Effects of chain length on the mechanism and rates of metal-catalyzed hydrogenolysis of *n*-alkanes // *Journal of Physical Chemistry C*. 2016. V. 120(15). P. 8125—8138. DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b00323](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00323)
9. Герзелиев И.М., Темникова В.А., Максимов А.Л., Хаджиев С.Н. Восстановление активности цеолитного катализатора алкилирования изобутана олефинами // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58(5). С. 543—548. DOI: [10.1134/S0028242118050064](https://doi.org/10.1134/S0028242118050064)

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ, ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ И РОДСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННО ЗНАЧИМЫХ МОНОМЕРОВ И ЦЕННЫХ ДИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ненашева М.В., Горбунов Д.Н.

CARBONYLATION, HYDROFORMYLATION AND RELATED REACTIONS FOR PRODUCING OF UNDUSTRUALLY IMPORTANT MONOMERS AND VALUABLE BIFUNCTIONAL COMPOUNDS

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Реакции с участием монооксида углерода — разновидности карбонилирования — (рис. 1а) представляют собой каталитические процессы с 100-% атомной эффективностью, которые можно проводить в мягких условиях, высокой селективностью, с длительной эксплуатацией катализатора и без образования вредных отходов [1]. Более того, одна из реакций — гидроформилирование — является удобной основой для разработки тандемных “one-pot” процессов (рис. 1б).

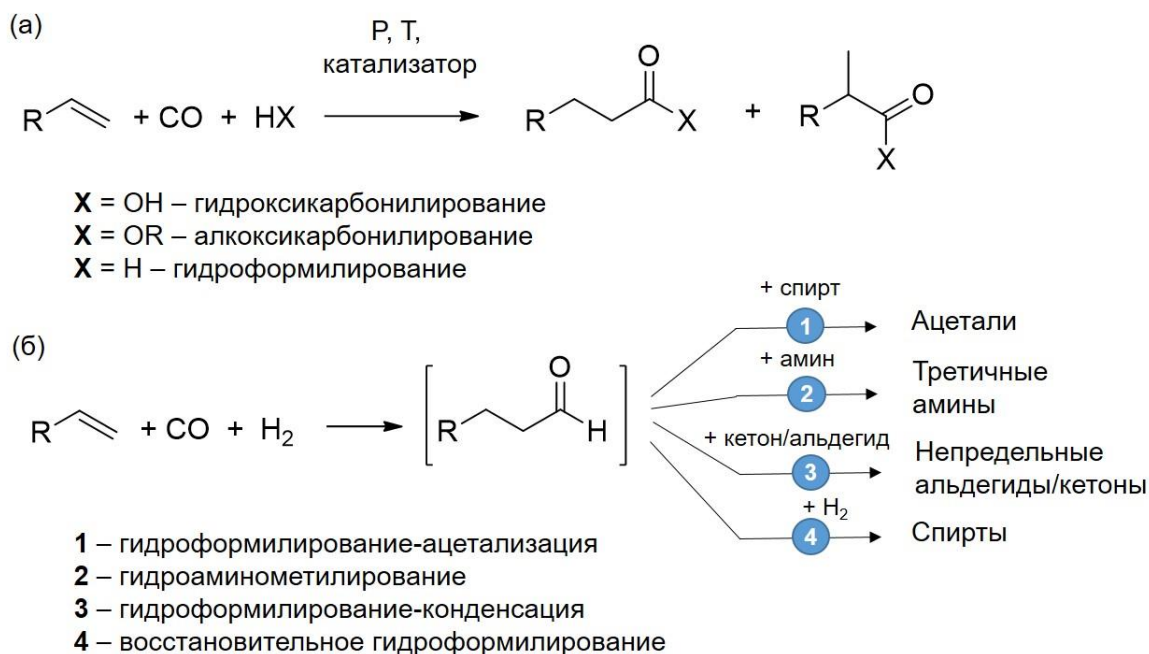


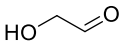
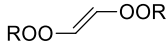
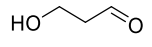
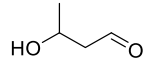
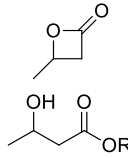
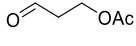
Рис. 1. (а) разновидности карбонилирования; (б) тандемные реакции на основе гидроформилирования.

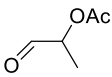
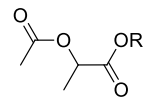
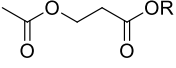
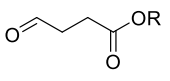
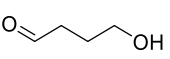
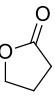
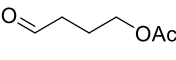
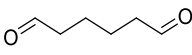
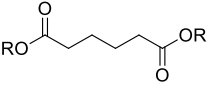
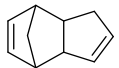
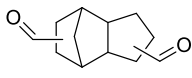
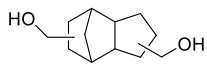
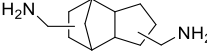
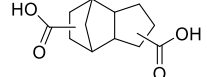
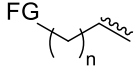
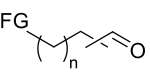
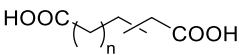
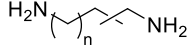
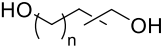
Указанные реакции широко используются на сегодняшний день в промышленности как стадии технологий получения альдегидов, спиртов, аминов, полиолов, карбоновых кислот, сложных эфиров, ацеталей и уксусного ангидрида [2] и входят в число наиболее крупнотоннажных гомогенно-катализируемых реакций. Карбонилирование (включая гидроформилирование и тандемные реакции на его основе) ряда крупнотоннажных субстратов также рассматривается как альтернативный и более

экологичный способ синтеза промышленно значимых дифункциональных соединений — диолов, карбоновых дикислот, диаминов, диэфиров.

В данной работе рассматриваются новые гомогенные и гетерогенные катализаторы, дизайн процессов, условия реакций, обсуждаются ключевые барьеры и перспективы карбонилирования выбранных крупнотоннажных химикатов, превращение которых позволяет получать востребованные мономеры (табл. 1) [3]. Стоит отметить, что рассматриваемые процессы достаточно специфичны; в связи с этим, была поставлена задача по выявлению и анализу условий, необходимых для успешного карбонилирования этих соединений. Проведены систематизация и критический анализ последних данных в фокусе набирающих тренды стандартов в области катализа и зеленой химии. Доклад также освещает результаты некоторых работ нашей группы в области карбонилирования и гидроформилирования, направленных на получение дифункциональных молекул.

Таблица 1. Рассмотренные процессы с участием СО для получения бифункциональных соединений.

Субстрат	Метод производства	Реакция	Ключевые интермедиаты	Целевые продукты
R-NO ₂	Нитрование спиртов	Карбонилирование	(COOR) ₂	Этиленгликоль
Формальдегид	Окисление метанола	Гидроформилирование		Этиленгликоль
Ацетилен	Парциальное окисление метана, гидролиз CaC ₂	Карбонилирование		Малеиновая кислота, фумаровая кислота, малоновая кислота, 1,4-бутандиол
Этиленоксид	Окисление этилена	Гидроформилирование		1,3-пропандиол
		Карбонилирование		Полиэфиры
Пропиленоксид	Дегидрохлорирование эпихлоргидрина	Гидроформилирование		1-метил-1,3-пропандиол
	окисление пропилена	Карбонилирование		Полиэфиры
Винилацетат	Ацетоксилирование этилена	Гидроформилирование		1,3-пропандиол 1,2-пропандиол

				
		Карбонилирование	 	Лактаты
Акрилаты	Этерификация акриловой кислоты со спиртами	Гидроформилирование		1,4-бутандиол, сукциновая кислота
Аллиловый спирт	Гидролиз аллилхлорида или изомеризация пропиленоксида	Гидроформилирование		1,4-бутандиол
Аллиловый спирт		Карбонилирование		1,4-бутандиол, полиэфиры, ТГФ
Аллилацетат	Ацетоксилирование пропилена	Гидроформилирование		1,4-бутандиол
1,3-бутадиен	Со-продукт парового крекинга нефти и газойля, дегидрирование бутана и дегидрирование-дегидратация этанола	Гидроформилирование		Адипиновая кислота, 1,6-гександиол, 1,6-гександиамин
		Карбонилирование		Адипиновая кислота
 Дициклопентадиен	Со-продукт крекинга нефти и газойля	Гидроформилирование		  
 Ненасыщенные производные растительных масел FG = –COOR, –COOH	Переработка растительных масел	Изомеризация-гидроформилирование		  
		Гидроформилирование		
		Изомеризация-карбонилирование	α,ω -дикислоты/диэфиры, гидроксиэфиры, аминоэфиры	

		Карбонилирование		

Основное внимание уделено анализу работ последних 5 лет по указанным направлениям. Эта область тесно перекликается с достижениями в разработке катализаторов карбонилирования и гидроформилирования модельных субстратов (α -олефины, стирол). В докладе рассмотрены наилучшие, наиболее эффективные и универсальные подходы, которые были применены для превращения различных крупнотоннажных субстратов. Также определены ограничения, накладываемые спецификой строения исходных молекул, определяющиеся наличием функциональных групп. Проанализированы методы создания каталитических систем и разработки процессов, позволяющих преодолеть эти ограничения, достигая наилучшей активности, хемо-, регио- (в некоторых случаях — энантио-) селективности и эффективного отделения катализаторов для рециркуляции. Выявлено, что большинство решений последних лет основано на использовании координационных соединений родия и палладия, как в условиях гомогенного и двухфазного катализа, так и закрепленных на носителях. Соединения других металлов, таких как кобальт и рутений, представлены в меньшей степени.

Исследование выполнено в рамках государственного задания №121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Литература

1. Delolo F.G., Almeida L.D., Vieira G.M., dos Santos E.N., Gusevskaya E.V. Green solvents in hydroformylation-based processes and on the carbonylation reactions // *Green Chemistry*. 2025. V. 27(18). P. 4816—4866. DOI: [10.1039/D5GC00451A](https://doi.org/10.1039/D5GC00451A)
2. Behr A. Catalysis, Homogeneous // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. P. 223.
3. Nenasheva M. V., Karakhanov E. A., Maximov A. L., Gorbunov D. N. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2025, in press.

ГИДРИРОВАННЫЕ МЕТАТЕЗИСНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ЦИКЛООКТЕНА И ЭПОКСИЦИКЛООКТЕНА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

**Моронцев А.А.¹, Романов А.Н.², Степанянц В.А.¹, Шандрюк Г.А.¹, Топчий
М.А.¹, Асаченко А.Ф.¹, Бермешев М.В.¹**

HYDROGENATED METATESIS COPOLYMERS OF CYCLOOCTENE AND EPOXYCYCLOOCTENE: SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES

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

E-mail: morontsev@ips.ac.ru

²*МИРЭА — Российский технологический университет, Москва*

Углеводородные полимеры, такие как полиэтилен или полипропилен, нашли широкое практическое применение в деятельности человека, в частности благодаря эффективным методам полимеризации олефинов под действием металлокомплексных катализаторов [1]. Неполлярная природа этих полимеров приводит к низкой поверхностной энергии материалов на их основе, что ограничивает использование не функционализированных полиолефинов в деятельности человека. Введение в состав углеводородных полимеров полярных групп улучшает такие эксплуатационные свойства как окрашиваемость, адгезия, совместимость с другими полимерами и т.д. [2]. Традиционно, сополимеры этилена и полярного мономера получают по радикальному механизму [3]. Однако жесткие условия синтеза, такие как высокая температура (150—375°C) и давление (250—3000 бар) [4] приводят к получению продуктов с широким молекулярно-массовым распределением и плохо определенной структурой [5]. Поэтому разработка новых альтернативных более мягких методов синтеза сополимеров этилена и полярного сомономера позволит:

- 1) получать ценные в промышленном отношении продукты;
- 2) синтезировать продукты, характеризующиеся легко-определяемой структурой;
- 3) синтезировать полимеры, которые не могут быть получены другими способами;
- 4) установить новые фундаментальные закономерности структура–свойство.

Поэтому целью данной работы является разработка tandem-синтеза метатезисной сополимеризации циклооктена и эпоксициклооктена с последующим опепот гидрированием полученных продуктов, включая установление влияния молекулярной массы и мольной доли полярных групп в гидрированных продуктах на предельную температуру фильтруемости дизельных топлив. Метатезисную сополимеризацию циклооктена с эпоксициклооктеном проводили под действием

катализатора Граббса второго поколения (Гр2) в присутствии гексена-1, выступающего в качестве агента передачи цепи (схема 1). Гидрирование проводили после добавления в реакционную массу метанола и замены атмосферы аргона на водород (60 бар) при 95°C.

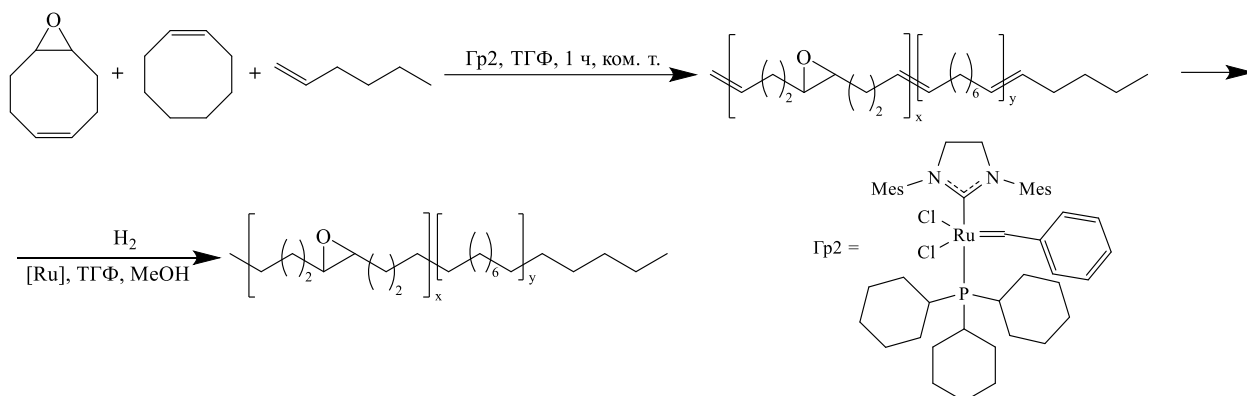


Схема 1. Тандем-синтез метатезисная сополимеризация циклооктена и эпоксициклооктена и последующее one-pot гидрирование.

Строение выделенных продуктов было подтверждено ЯМР и ИК спектроскопиями. Были установлены химические сдвиги протонов и углеродов гомо- и гетеро-диад блоков циклооктена и эпоксициклооктена, на основании данных ^{13}C ЯМР спектров рассчитаны средние длины блоков мономеров в ненасыщенных сополимерах. Показано, что доля оксирановых циклов в процессе метатезиса не меняется, гидрирование же приводит к частичному раскрытию этих групп. По данным ^1H ЯМР спектров, постполимеризационная модификация привела практически к полной конверсии двойных $\text{C}=\text{C}$ связей. По данным ДСК и ТГА, гидрированные сополимеры являются частично кристаллическими образцами. Также все образцы были охарактеризованы методом ГПХ, показано, что гексен-1 оказался эффективным агентом передачи цепи, модификация не оказывала влияние на изменение молекулярной массы.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИИХС РАН.

Литература

1. Stürzel M., Mihan S., Mülhaupt R. From multisite polymerization catalysis to sustainable materials materials and All-polyolefin composites // *Chemical Reviews*. 2016. V. 116(3). P. 1398—1433. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00310](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00310)
2. Tan C., Zou C., Chen C. Material properties of functional polyethylenes from transition-metal-catalyzed ethylene–polar monomer copolymerization // *Macromolecules*. 2022. V. 55(6). P. 1910—1922. DOI: [10.1021/acs/macromol.2c00058](https://doi.org/10.1021/acs/macromol.2c00058)
3. Burkhart R.D., Zutty N.L. Copolymerization studies. III. Reactivity ratios of model ethylene copolymerizations and their use in Q-e calculations // *Journal of Polymer Science Part A General Papers*. 1963. V. 1. P. 1137—1145.

4. Ghiass M., Hutchinson R.A. Simulation of free radical high-pressure copolymerization in a multizone autoclave: model development and application // *Polymer Reaction Engineering*. 2003. Vol. 11. P. 989—1015. DOI: 10.1081/PRE-120026882
5. Filley J., McKinnon J.T., Wu D.T., Ko G.H. theoretical study of ethylene–vinyl acetate free-radical copolymerization: reactivity ratios, penultimate effects, and relative rates of chain transfer to polymer // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35. P. 3731—3738. DOI: [10.1021/ma011805](https://doi.org/10.1021/ma011805)

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ И АРИЛОКСИДОВ АЛКИЛАЛЮМИНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА
ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

**Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Жарков И.В.,
Бравая Н.М.**

**CATALYST SYSTEMS BASED ON METALLOCENE COMPLEXES AND
ALKYLALUMINIUM ARYLOXIDES FOR SYNTHESIS ETHYLENE-PROPYLENE
COPOLYMERS**

ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

E-mail: fine@icp.ac.ru; fevgeny@mail.ru

Каталитические системы на основе металлоценовых комплексов переходных металлов IVB Группы в настоящее время являются наиболее эффективными катализаторами для получения сополимеров этилена с пропиленом различного состава, характеристиками и свойствами [1]. Традиционным и наиболее применяемым активатором для металлоценовых комплексов является метилалюмоксан (МАО). Однако достоинства МАО, как активатора, на практике частично ограничиваются его недостатками, такими как: высокая стоимость при необходимости использования при высоком молярном избытке к прекатализатору (до 10^3 — 10^4 моль/моль), неустойчивостью при длительном хранении, приводящей к снижению активирующей способности активатора и невозпроизводимости характеристик получаемого полимера, а также отсутствие производства МАО на территории России. Важной задачей является разработка новых эффективных и дешевых активаторов и создание каталитических систем с их участием.

Ранее в наших работах были разработаны [2, 3] новые эффективные активаторы металлоценовых катализаторов — арилоксиды алкилалюминия (алкил = *изобутил*-, *октил*-). Новые активаторы могут быть легко синтезированы из доступных в России реагентов, алкилов алюминия и замещённых фенолов, стехиометрическим смешением в толуольных растворах. С применением арилоксидов алкилалюминия созданы новые металлоценовые каталитические системы для полимеризации этилена и пропилена. Достоинствами систем являются: высокая и сопоставимая с МАО-активированными катализаторами активность в процессах полимеризации в толуоле и в среде алифатических углеводородов; применение низких мольных соотношений арилоксиалкилалюминиевых активаторов к металлоценовому комплексу ($Al/M \sim 10^2$). Актуальной задачей являлось исследовать каталитические системы с арилоксид алкилалюминиевыми активаторами в сополимеризации этилена с пропиленом и выявить

взаимосвязь между составом и строением компонентов системы, характеристиками и свойствами полимерных продуктов.

В докладе будут представлены результаты, демонстрирующие влияние строения металлоценов и арилоксидов алкилалюминия на активность каталитических систем, состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров, которые, в свою очередь, определяют физико-механические свойства полимерных образцов. Показано, что применением различных типов компонентов системы (металлоцен, активатор) можно регулировать активность каталитической системы (от 70 до 4600 кг сополимера/моль $M^* \cdot ч \cdot атм$), содержание сомономеров в сополимерах (П от 0 до 39 вес.%), молекулярные массы ($M_w = 60—500$ кДа), прочность на разрыв (2—20 МПа) и удлинение при разрыве (100—1000%) сополимеров. Полученные результаты указывают на перспективность применения каталитических систем для синтеза этилен/пропиленовых сополимеров с широким набором свойств.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. Регистрации 124013000722-8.

Литература

1. Bravaya N.M., Faingol'd E.E., Sanginov E.A., Badamshina E.R. Homogeneous group ivb catalysts of new generations for synthesis of ethylene-propylene-diene rubbers: a mini-review // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 704. DOI: [10.3390/CATAL12070704](https://doi.org/10.3390/CATAL12070704)
2. Faingol'd E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I. Isobutylaluminum aryloxides as metallocene activators in Homo- and copolymerization of olefins // *Journal of Applied Polymer Science*. 2016 V. 133. P. 43276. DOI: [10.1002/app.43276](https://doi.org/10.1002/app.43276)
3. Faingol'd E.E., Zharkov I.V., Bravaya N.M., Panin A.N., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Shilov G.V. Sterically crowded dimeric diisobutylaluminum aryloxides: synthesis, characteristics, and application as activators in homo- and copolymerization of olefins // *Journal of Organometallic chemistry*. 2018 V. 871. P. 86—95. DOI: [10.1016/J.JORGANCHEM.2018.07.001](https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2018.07.001)

**СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ТИТАНОСИЛИКАТОВ TS-1 ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА**
Бикбаева В.Р.¹, Огуречникова Д.А.², Григорьева Н.Г.¹
**SYNTHESIS OF MESOPOROUS CRYSTALLINE TITANOSILICATES TS-1
FOR ALLYL CHLORIDE OXIDATION**

¹*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа*

E-mail: vrbaeva@mail.ru

²*Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*

Гетерогенные окислительные катализаторы включают в себя различные оксиды, металлические наночастицы, нанесенные на подложки, а также металлосиликаты. Среди последних кристаллические титаносиликаты занимают особое место. Из предъявляемых требований для новых разрабатываемых катализаторов чаще отмечают следующие: снижение диффузионных ограничений, внедрение металла в кристаллическую силикатную решётку с формированием активных центров определенных типов и силы [1].

Синтез кристаллических титаносиликатов обычно осуществляют гидротермальным способом, методом «dry-gel», изоморфным замещением атомов алюминия. В большинстве случаев синтез проводят без использования кислот. А в тех работах, где применяют, например, аминокислоты [2], HF, их функция обычно ограничена улучшением внедрения титана.

Цель данного исследования — разработка способа получения наноразмерных, с развитой пористостью, без внедрения титана титаносиликатов TS-1, осуществляемого с применением ограниченных количеств азотной кислоты.

В работе использовали кристаллические титаносиликаты TS-1, синтезированные из получаемых с добавлением азотной кислоты при формировании гелей-предшественников, которые затем подвергали гидротермальной кристаллизации в течение 24—72 ч при 130—170°C.

Полученные образцы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, СЭМ, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, УФ-вид ДО спектроскопии. Все образцы синтезированы с исходным соотношением Si/Ti = 60 и характеризуются высокой дисперсностью, однородностью и воспроизводимостью, развитой пористостью (0.45 см³/г). Размер кристаллитов регулируется от 150 до 500 нм условиями кристаллизации.

Каталитические свойства образцов изучали в процессе окисления хлористого аллила (АХ) H₂O₂ (20—60°C, 1—5 ч, MeOH). Установлено, что в присутствии наиболее эффективных образцов титаносиликатов с возрастанием температуры от 20 до 60°C

конверсия АХ увеличивается от 16 до 60%, максимальная селективность по эпоксиду составляет 97% при минимальной температуре. При уменьшении размера кристаллитов от 220 до 150 нм конверсия АХ изменяется от 40 до 60%. Показано, что селективность образования эпихлоргидрида зависит от наличия внеклеточного титана в катализаторе. При наличии следов анатаза, селективность образования целевого продукта снижается до 80%.

Таким образом, разработан новый подход к синтезу наноразмерных титаносиликатов TS-1 с иерархической (микро-мезо) пористой структурой, без содержания внеклеточного Ti. Использование каталитических количеств кислоты на начальном этапе образования золя приводит к уменьшению размера кристаллитов до 200 нм, формированию межкристаллической пористости. Все образцы показали высокую каталитическую активность в процессе эпоксидирования хлористого аллила. Выход эпихлоргидрина достигает 58%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 24-73-00169.

Литература

1. Wang B., Guo Y., Zhu J., Ma J., Qin Q. A review on titanasilicate-1 (TS-1) catalysts: Research progress of regulating titanium species // *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. V. 476. ID 214931. DOI: [10.1016/j.ccr.2022.214931](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214931)
2. Wang Y., Li L., Bai R., Gao S., Feng Z., Zhang Q., Yu J. Amino acid-assisted synthesis of TS-1 zeolites containing highly catalytically active TiO₆ species // *Chinese Journal of Catalysis*. 2021. V. 42. P. 2189—2196. DOI: [10.1016/S1872-2067\(21\)63882-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63882-2)

**СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ РТУТИ В СЫРЬЕВЫХ ПОТОКАХ ГПЗ И
ИХ ВЛИЯНИЕ НА ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ**
Рябухин Н.Д.², Мамонов С.С.¹, Фаина Н.С.²
**CONTENT OF MERCURY TRACES IN THE FEED STREAMS OF GTPS AND
THEIR EFFECT ON SECONDARY TREATMENT PROCESSES**

¹ООО «Нижегороднефтегазпроект», Нижний Новгород

²Центр газохимических технологий, альтернативной энергетики и
экологии

ООО «Нижегороднефтегазпроект», Ставрополь

E-mail: nelli.fadina@nngproekt.ru

Ключевой задачей в области синтеза полимеров является оптимизация выхода продукции на единицу массы катализатора. В связи с этим особое внимание уделяется очистке сырья от примесей. Для сырья процессов полимеризации предусматривается очистка только от типичных гетерогенных примесей, однако не предполагается очистка от следов ртути, наличие которых может привести к потере прочности алюмосодержащего оборудования, загрязнению окружающей среды и уменьшению активности катализаторов.

Ввиду потенциальной опасности, критически важно обеспечить должный контроль за примесями ртути, поскольку из-за высокой растворимости в углеводородах они являются сильными ядами для катализаторов полимеризации, активность которых снижается за счет отравления активных центров и уменьшения молекулярной массы образующегося полимера в связи с преждевременным обрывом цепи.

Большинство отечественных стандартов и технических условий не предъявляют требований по контролю наличия ртути и ртутьсодержащих соединений в сырье и продуктах, что, в свою очередь, сказывается при производстве продуктов полимеризации, таких как полиэтилен и полипропилен.

В связи с нехваткой спецификаций, стандартов и норм, которые бы регламентировали требования по содержанию ртути и ртутьсодержащих соединений, отсутствуют четкие разграничения и, как следствие, точные сведения по их допустимому содержанию.

Содержание ртути и ртутьсодержащих соединений в различных углеводородах требует детального анализа и осознания потенциальных рисков, связанных с их присутствием. На рис. 1, 2 представлены графические данные о среднем содержании ртути и ее соединений в сырье и жидких продуктах пиролиза.

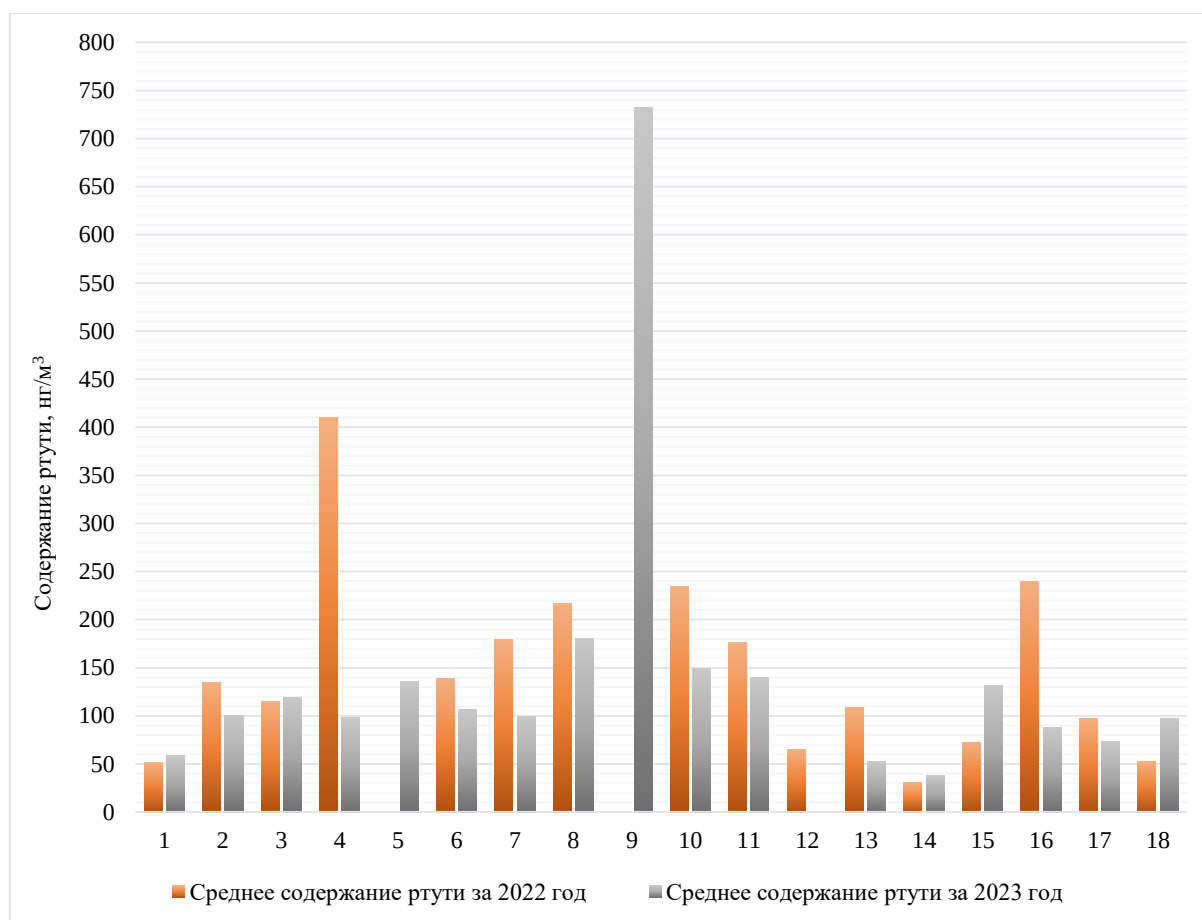


Рис. 1. Среднее содержанию ртути и ртутьсодержащих соединений в сырье пиролиза: 1 — ПНГ; 2 — ШФЛУ; 3 — пропан-бутан автомобильный; 4 —пропан технический; 5 — пропан автомобильный; 6 — бутан технический; 7 — нормальный бутан. Углеводородное сырье (н.к. 35-180°C), где: 8 — российский поставщик №1; 9 — российский поставщик №2; 10 — российский поставщик №3. Бензин газовый стабильный, где: 11 — российский поставщик №4; 12 — российский поставщик №5; 13 — российский поставщик №6; 14 — российский поставщик №7; 15 — российский поставщик №8; 16 — российский поставщик №9; 17 — российский поставщик №10; 18 — российский поставщик №11.

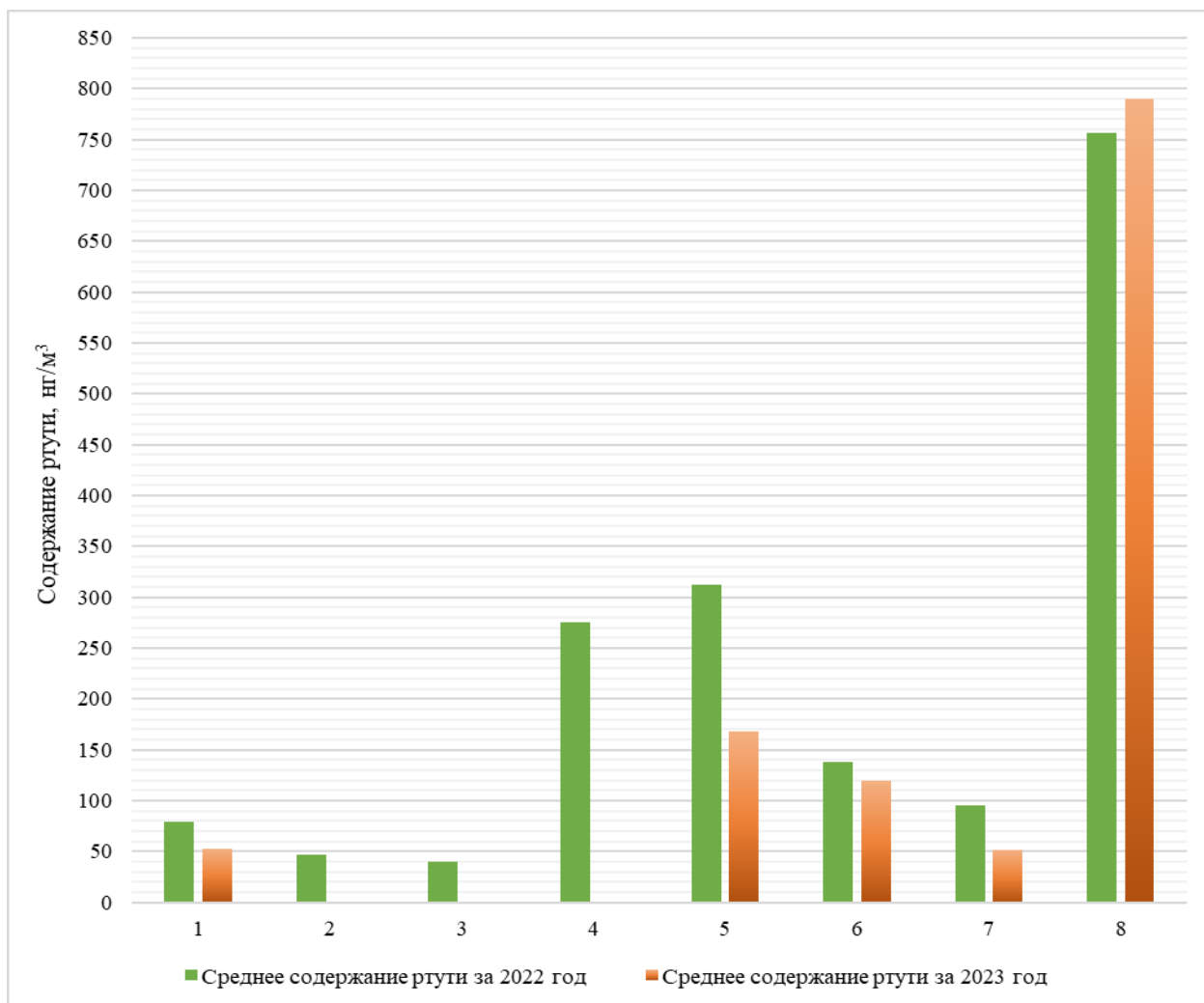


Рис. 2. Среднее содержанию ртути и ртутьсодержащих соединений в жидких продуктах пиролиза:

1 — этилен до блока очистки; 2 — пропилен после блока очистки; 3 — рецикловый газ; 4 — жидкие продукты пиролиза; 5 — фракция C_5 ; 6 — фракция C_6-C_8 до гидрирования; 7 — фракция C_6-C_8 после гидрирования; 8 — фракции C_9 .

На основании рис. 1, 2 можно сделать вывод, что ртуть и ртутьсодержащие соединения преимущественно концентрируются в жидких фракциях C_5^+ . Тяжелые жидкие углеводороды, как правило, обращаются на участках с использованием стального оборудования, где влияние ртути сказывается минимально, и исключаются из технологического процесса до применения оборудования, содержащего чувствительные к ртути и ее производным алюминиевые сплавы или каталитических систем. Вследствие чего целесообразно извлекать ртутьсодержащие примеси в технологической цепочке на этапе разделения этилена и пропилена от этана и пропана во избежание отравления катализатора полимеризации и эффективного финишного разделения продуктов.

Ввиду увеличения объемов переработки сырьевых потоков и ужесточения требований по остаточному содержанию влаги с 5 до 1 ppm, на производстве синтеза полимеров следует предусматривать адсорбционный метод осушки, который представляет собой более гибкий и современный подход. Данная модернизация, в свою очередь, позволит достичь значительно глубокую степень осушки на увеличенных объемах переработки сырья для полимеризации с выходом более качественного продукта.

Таким образом, обостряется необходимость в совершенствовании уже имеющихся решений по очистке сырья за счет внедрения адсорбентов для удаления ртути и ее соединений перед каталитическими системами и низкотемпературным оборудованием в процессах разделения. Вместе с тем, необходимо активно развивать отечественные стандарты и технические условия, которые бы предъявляли требования к контролю по содержанию ртути.

Вопросы контроля содержания ртути в сырье и продуктах должны стать приоритетными на всех стадиях технологического процесса. Системный подход к этой проблеме позволит не только минимизировать риски, связанные с эксплуатацией оборудования, но и существенно снизить финансовые потери, связанные с непредвиденными остановками и ремонтами. Разработка и внедрение строгих отечественных стандартов станут залогом безопасности и эффективности работы нефтегазовой отрасли в России.

Литература

1. Комарова Т.В., Шашков В.В., Калайтанова Н.Е. Влияние примесей ртути в сырьевом потоке «этилен» на процессы газофазной полимеризации этилена. // *Пластические массы*. 2023. №9—10.
2. Шевкунов С.Н. Процессы переработки газового конденсата с повышенным содержанием ртути. // *Актуальные проблемы добычи газа*. 2018. №1(33). С. 207—215.
3. А. Дж. Кидни, У.Р. Парриш, Д. Маккартни. Основы переработки природного газа: пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. О.П. Лыкова, И. А. Голубевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 664 с.

**АЭРОБНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛ-ВТОР-
БУТИЛБЕНЗОЛА И ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛЦИКЛОГЕКСИЛБЕНЗОЛА,
КАТАЛИЗИРУЕМОЕ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДОМ**

Баёв Е.И., Курганова Е.А., Калачев И.С.

**AEROBIC LIQUID-PHASE OXIDATION OF PARA-TERT-BUTYL-SEC-
BUTYLBENZENE AND PARA-TERT-BUTYLCYCLOHEXYLBENZENE
CATALYZED BY N-HYDROXYPHthalimide**

Ярославский государственный технический университет, Ярославль

E-mail: baevei@mail.ru

Жидкофазное аэробное окисление углеводородов — распространённый промышленный метод получения гидропероксидов, широко применяемых в качестве эпоксирующих агентов, инициаторов свободно-радикальных процессов, а также выступающих в качестве промежуточных соединений при синтезе различных кетонов совместно с фенолами. Сферы применения последних весьма широки: производство на их основе ПАВ, антиоксидантов и промежуточных веществ в тонком органическом синтезе, получение синтетических смол, мономеров, полимерных добавок и каликсаренов, инновационных противораковых препаратов [1]. *пара-трет*-Бутилфенол (ПТБФ) является одним из таких востребованных фармацевтической и полимерной отраслями алкилфенолов. Производство данного соединения по реакции алкилирования фенола можно отнести к низкоселективным, дорогостоящим ввиду эксплуатирования импортных катализаторов и энергозатратным вследствие необходимости разделения близко- и высококипящих изомеров целевого продукта [2, 3]. Указанные выше проблемы, а также растущий спрос химической промышленности на обсуждаемый алкилфенол, подчёркивают актуальность разработки нового способа его получения, что и является целью данного исследования.

Предлагаемый способ получения ПТБФ аналогичен кумольной технологии и включает в себя следующие стадии: синтез исходных алкилароматических соединений, жидкофазное аэробное окисление последних до третичных гидропероксидов (ГП) и кислотно-каталитическое разложение последних до ПТБФ и соответствующего карбонильного соединения — метилэтилкетона или циклогексанона (рис. 1). Необходимо отметить, что данные кетоны являются более ценными продуктами основного органического синтеза чем ацетон, получаемый в промышленности совместно с фенолом. Кроме того стадия окисления кумола нуждается в усовершенствовании ввиду невысоких показателей скорости накопления ГП (до 5—7 мас.%/ч при инициированном окислении) и селективности его образования. Повысить эффективность данного процесса можно использованием *N*-гидроксифталимидных катализаторов.

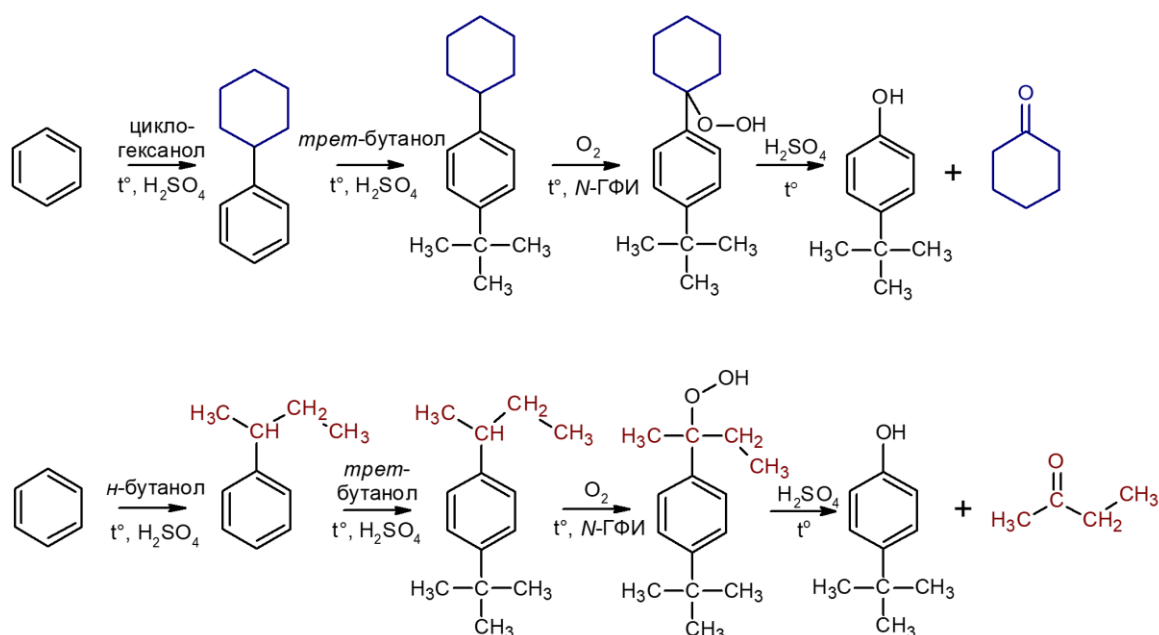


Рис. 1. Гидропероксидный способ получения *para*-*tert*-бутилфенола совместно с кетонами.

В настоящей работе изучен процесс аэробного окисления *para*-*tert*-бутил-втор-бутилбензола (ПТБВББ) и *para*-*tert*-бутилциклогексилбензола (ПТБЦГБ) до соответствующих ГП в присутствии *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) в интервале температур 120—140°C. Использование данного органического катализатора позволило значительно повысить показатели процесса изучаемых алкилароматических соединений по сравнению с инициированным окислением. Установлено, что скорость накопления ГП ПТБВББ в выбранных условиях достигает 16 мас.%/ч, а ГП ПТБЦГБ — 29 мас.%/ч при высоких селективности образования гидропероксидов (около 90%) и конверсии (ПТБВББ — до 43%, ПТБЦГБ — до 40%). Кроме того, для данных углеводородов волюметрическим методом был определён параметр окисляемости $k_2/(2k_6)^{1/2}$ (k_2 — константа скорости роста цепи, k_6 — константа скорости обрыва цепи, исходя из радикально-цепного механизма аэробного окисления углеводородов), а также были измерены физические характеристики ПТБВББ и ПТБЦГБ и записаны спектры ИК и ЯМР ^1H . Экспериментально доказана возможность получения ПТБФ совместно с метилэтилкетонам или циклогексанонам по реакции кислотного разложения синтезированных ГП ПТБВББ и ГП ПТБЦГБ, соответственно.

Следует отметить, что изучение закономерностей реакции жидкофазного окисления, катализируемого *N*-ГФИ, важно с точки зрения развития прикладных основ органокатализа — перспективного направления химической технологии. Полученные на основе экспериментальных исследований результаты подтверждают целесообразность

дальнейшей разработки способа получения ПТБФ совместно с циклогексаноном или метилэтилкетон, так как перечисленные соединения входят в список критических комплектующих РФ, а метилэтилкетон является дефицитным импортным продуктом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (Договор (соглашение) № 19161ГУ/2023).

Литература

1. Курганова Е.А., Кабанова В.С., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А., Баёв Е.И. Гидропероксидный способ синтеза фенола и его алкильных производных совместно с кетонами алифатического и алициклического ряда // *Neftegaz.RU*. 2023. №5. С. 34—36.
2. Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Шакунов В.А., Спиридонов С.А. Синтез *пара-трет*-бутилкумола // *Тонкие химические технологии*. 2021. Т. 16(1). С. 22—35.
3. Терехов А.В., Занавескин Л. Н., Хаджиев С.Н. Выбор оптимального катализатора процесса получения *пара-трет*-бутилфенола алкилированием фенола *трет*-бутанолом // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57(4). С. 453—456.

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ SAPO-11 В ПАРАХ ВОДЫ: ЭКОЛОГИЧНЫЙ И
ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ СОЗДАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-АЛКАНОВ**

Куликова П.С.¹, Воробкало В.А.¹, Иванова И.И.^{1,2}

**STEAM-ASSISTED CRYSTALLIZATION OF SAPO-11: AN ECO-FRIENDLY
AND EFFICIENT APPROACH FOR CREATION OF *n*-ALKANES
HYDROISOMERIZATION CATALYSTS**

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: polina.kulikova@chemistry.msu.ru

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

Климатические условия нашей страны обуславливают повышенный спрос на дизельное топливо и масла, характеризующиеся низкими температурами застывания, помутнения и фильтруемости. Основной фактор, приводящий к ухудшению низкотемпературных характеристик, — наличие в составе топлива парафинов нормального строения. Одним из наиболее эффективных способов удаления *n*-алканов является процесс каталитической гидроизомеризации, позволяющий превращать парафины нормального строения в изоалканы, наличие которых в составе топлива значительно улучшает низкотемпературные свойства и обеспечивает удовлетворительные цетановые числа. Процесс гидроизомеризации длинноцепочечных *n*-алканов, как правило, протекает на бифункциональных каталитических системах, сочетающих в себе металлические и кислотные активные центры, а также обладающих молекулярно-ситовым эффектом и высокой термической стабильностью. В качестве таких каталитических систем наиболее эффективно проявили себя цеолитные и цеолитоподобные материалы с нанесёнными на поверхность переходными металлами [1].

Молекулярное сито SAPO-11, являющееся гетероатомзамещённым аналогом микропористого алюмофосфата AlPO_4 структурного типа AEL, находит широкое применение в качестве кислотного компонента катализаторов гидроизомеризации длинноцепочечных *n*-парафинов. Катализаторы на основе силикоалюмофосфатов с нанесёнными металлами VIII В группы были запатентованы в 1987 году компанией Chevron и внедрены в промышленность для производства низкозастывающего топлива [2]. Силикоалюмофосфат SAPO-11 обладает одномерной пористой структурой с эллиптическими непересекающимися каналами размером 4.0—6.5 Å. Благодаря развитой поверхности, формселективности и умеренной Брёнстедовской кислотности материалы на основе SAPO-11 позволяют достигать высоких выходов по целевым продуктам изомеризации и снижать вклад нежелательных вторичных процессов [3].

Среди известных в литературе методов синтеза силикоалюмофосфата SAPO-11 наибольшее распространение получила гидротермальная кристаллизация (ГТК). Несмотря на простоту исполнения и большое количество литературных методик ГТК имеет ряд недостатков, среди которых выделяют большое количество жидких отходов, образующихся по окончании синтеза, и малые выходы кристаллического продукта. Альтернативой методу ГТК является получение SAPO-11 с помощью более экологичной парофазной кристаллизации (ПФК), позволяющей минимизировать количество отходов за счёт отсутствия контакта прекурсора с жидкостью. Описанные в литературе классические способы исполнения парофазной кристаллизации подразумевают использование подложек, позволяющих размещать гель-прекурсор в средней части автоклава, и жидкости на дне, что приводит к трудностям реализации метода, в частности, неравномерности обработки сухого геля паром и снижению производительности автоклава-кристаллизатора [4].

Данная работа посвящена разработке экологичного и эффективного парофазного метода получения молекулярного сита структурного типа AEL (SAPO-11), исключая использование подложек. Способ позволяет также сократить расходование дорогостоящего структурообразующего агента, что повышает рентабельность такого подхода. Получена серия образцов из гелей-прекурсоров с остаточной влажностью от 5 до 58 мас.%. Физико-химические характеристики материалов исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH₃), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В табл. 1 приведены фазовые составы, свойства пористой структуры и кислотные характеристики образцов, полученных из прекурсоров с остаточной влажностью 58, 48, 23 и 5 мас.%.

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов, полученных из прекурсоров с остаточной влажностью 5–58 мас.%.

Шифр образца	Влажность геля-прекурсора, мас. %	Фазовый состав	V _{общий} , см ³ /г	V _{микропор} , см ³ /г	Общая концентрация к.ц., мкмоль/г
S-11-58	58	AEL + ATO	0.13	0.05	478
S-11-48	48	AEL	0.17	0.05	509
S-11-23	23	AEL	0.19	0.08	596
S-11-05	5	AEL	0.10	0.03	470

Влажность геля-прекурсора оказывает ключевое влияние на свойства формируемых материалов. Установлено, что кристаллизация прекурсоров, содержащих

от 10 до 48 мас.% воды, приводит к формированию однофазных, высококристаллических силикоалюмофосфатов SAPO-11, имеющих объём микропор не менее $0.05 \text{ см}^3/\text{г}$. Варьирование остаточной влажности геля-прекурсора позволяет регулировать морфологию и размер кристаллов SAPO-11. Сростки кристаллов образцов, полученных из реакционных смесей с меньшим содержанием воды, образованы более мелкими частицами. Увеличение содержания воды в составе прекурсора сопровождается изменением морфологии и ориентации формирующих кристаллиты частиц: они становятся более вытянутыми и ориентируются в агрегате более упорядоченно. На рисунке 1 приведены микрофотографии образцов, полученных из прекурсоров, характеризующихся остаточной влажностью 10, 23, 48 мас.%.

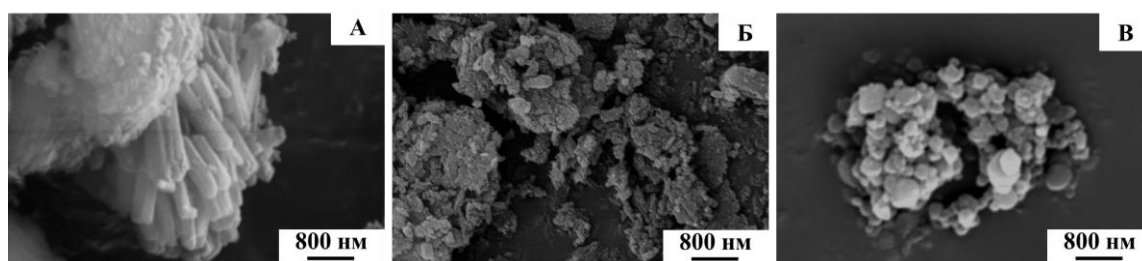


Рис. 1. СЭМ-изображения SAPO-11, полученных из прекурсоров с остаточной влажностью 48 (А), 23 (Б) и 10 (В) мас.%.

Показано, что введение второй стадии кристаллизации также может быть эффективным инструментом регулирования морфологии кристаллов силикоалюмофосфатов топологии AEL. Двухстадийная кристаллизация прекурсора, содержащего 23 мас.% воды, приводит к образованию силикоалюмофосфата SAPO-11 в виде сферических сростков кристаллов размером 1—4 мкм, тогда как при одностадийном синтезе формируются сфероподобные агрегаты размером 2—10 мкм.

Для образца, синтезированного из геля-прекурсора с остаточной влажностью 23 мас.%, была получена серия образцов со временем кристаллизации от 6 до 120 ч и исследован процесс встраивания кремния в алюмофосфатный каркас методом ^{29}Si ВМУ ЯМР спектроскопии. Установлено, что внедрение кремния в алюмофосфатную решётку происходит в соответствии с известными в литературе механизмами SM2 или SM2 + SM3, а для формирования кремниевых островов, образующих кислотные центры Брёнстеда умеренной силы, необходимо проводить кристаллизацию в течение не менее 96 ч.

Для исследования каталитической активности материалов на основе SAPO-11, полученных методом парофазной кристаллизации из прекурсоров с различной остаточной влажностью, была выбрана модельная реакция гидроизомеризации *n*-гексадекана. Для оценки эффективности каталитической активности SAPO-11, полученных с помощью нового подхода к ПФК, были приготовлены образцы сравнения с помощью классических методов ПФК и ГТК [5]. Бифункциональные платиносодержащие катализаторы получали нанесением 0.5 мас.% Pt методом пропитки по влагеёмкости из раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, затем восстанавливали в токе водорода при 400°C с целью получения частиц металлической платины. Была исследована стабильность работы катализаторов во времени и зависимость конверсии от температуры. Показано, что морфология кристаллов SAPO-11 оказывает существенное влияние на целевые показатели бифункциональных катализаторов: конверсию *n*-гексадекана и селективность по его изомерам. Платиносодержащие системы на основе силикоалюмофосфатов, полученных с помощью нового подхода к синтезу в парах воды, по каталитическим свойствам не уступают катализаторам на основе SAPO-11, приготовленных по литературным методикам с помощью методов ПФК и ГТК, и обладают большей изомеризирующей способностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №24-13-00103), <https://rscf.ru/project/24-13-00103/>

Литература

1. Kondrashev D.O., Kleimenov A.V., Guluaeva L.A., Khavkin V.A., Krasil'nikova L.A., Grudanov A.I., Khapov D.V., Panov A.V. Studying the efficiency of the diesel fuel isodewaxing process on a zeolite-containing nickel-molybdenum catalyst // *Catalysis in Industry*. 2017. V. 9(6). P. 128—135. DOI: [10.1134/S2070050417020040](https://doi.org/10.1134/S2070050417020040)
2. Miller S.J. New molecular sieve process for lube dewaxing by wax isomerization // *Microporous Materials*. 1994. V. 2(5). P. 439—449. DOI: [10.1016/0927-6513\(94\)00016-6](https://doi.org/10.1016/0927-6513(94)00016-6)
3. Meriaudeau P., Tuan V.A., Nghiem V.T., Lai S.Y., Hung L.N., Naccache C. SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 molecular sieves: synthesis, characterization and catalytic properties in *n*-octane hydroisomerization // *Journal of Catalysis*. 1997. Vol. 169. P. 55—66.
4. Song C., Yang H., Wang Y. Dry-gel conversion synthesis of SAPO-11 molecular sieves and their use in hydrodewaxing of hydrocracking recycle oil // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2016. V. 11(6). P. 846—854. DOI: [10.1002/apj.2018](https://doi.org/10.1002/apj.2018)
5. Song C.M., Feng Y., Ma L.L. Characterization and hydroisomerization performance of SAPO-11 molecular sieves synthesized by dry gel conversion // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. V. 147(1). P. 205—211. DOI: [10.1016/j.micromeso.2011.06.019](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.06.019)

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЕ РЕАКТИВНОЕ ТОПЛИВО
НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ ФИШЕРА-ТРОПША**

Лисечко О.А., Иванова Л.В.

**ENVIRONMENTALLY FRIENDLY JET FUEL BASED ON SYNTHETIC
COMPONENTS PRODUCED VIA FISCHER-TROPSCH TECHNOLOGY**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: olesya.lisechko@mail.ru

В настоящее время одной из ключевых и наиболее острых задач, стоящих перед авиационной отраслью, является снижение углеродного следа. Особое внимание уделяется развитию и внедрению экологически чистых видов реактивного топлива, которые обладают значительным потенциалом для снижения выбросов парниковых газов в авиационном секторе.

В качестве пути к получению экологически чистого авиационного топлива можно рассматривать технологию получения смесевых топлив, содержащих наряду с традиционными видами авиационного топлива экологически чистые синтетические компоненты, производимые по одной из восьми технологий, сертифицированных ASTM D7566-23 [1, 2].

Применение устойчивого авиационного топлива (sustainable aviation fuel — SAF) позволит существенно уменьшить негативное воздействие авиации на окружающую среду, замкнуть глобальный углеродный цикл и внести весомый вклад в борьбу с изменениями климата. Современные научные и технологические достижения открывают широкие возможности для производства такого топлива из возобновляемых и устойчивых источников: биомассы, бытовых и сельскохозяйственных отходов, лигноцеллюлозы, водорослей, а также отработанных кулинарных масел [3, 4].

В данной работе исследовано влияние модельных смесей, имитирующих по групповому составу синтетический парафиновый керосин, произведенный по сертифицированным технологиям, использующим процессы Фишера-Тропша (FT-SPK) и Фишера-Тропша с добавлением ароматических соединений (FT-SPK/A), на физико-химические и эксплуатационные свойства нефтяных реактивных топлив марок РТ и ТС-1 высшего сорта.

Для проведения исследования были подобраны две модельные смеси, имитирующие по групповому составу коммерчески выпускаемые компоненты устойчивого авиационного топлива компании Sasol [3, 6].

Было приготовлено 12 образцов смесевых топлив с различной концентрацией модельных смесей №1 и №2 от 5 до 50 об.% в товарных реактивных топливах марок РТ

и ТС-1 высшего сорта. Для исходных топлив, модельных смесей и каждого из образцов смесевых топлив был определен их групповой химический состав (табл. 1).

Таблица 1. Групповой химический состав нефтяных реактивных топлив марок РТ и ТС-1, модельных смесей и смесевых топлив.

Группы компонентов	Содержание, % масс.					
	Топливо РТ	в смесевых топливах при концентрации синтетического компонента, % об.				Модельная смесь №1
		5	10	30	50	
Н-парафины	21.8	20.2	18.7	14.9	12.2	2.7
Изопарафины	33.1	43.2	49.1	60.3	70.2	96.8
Нафтенy	29.5	21.1	16.9	13.3	9.2	0.0
Ароматические у/в	15.6	15.5	15.3	11.5	8.4	0.5
Группы компонентов	Топливо РТ	5	10	30	50	Модельная смесь №2
Н-парафины	21.8	21.5	19.2	14.8	10.2	1.3
Изопарафины	33.1	41.9	46.6	63.1	76.8	95.0
Нафтенy	29.5	21.2	19.1	8.7	2.2	0.0
Ароматические у/в	15.6	15.4	15.1	13.4	10.8	3.7
Группы компонентов	Топливо ТС-1	5	10	30	50	Модельная смесь №2
Н-парафины	19.4	19.4	18.2	14.4	10.3	1.3
Изопарафины	37.4	41.8	45.7	61.8	77.6	95.0
Нафтенy	27.4	23.2	21.3	10.9	2.3	0.0
Ароматические у/в	15.8	15.6	14.8	12.9	9.8	3.7

Для проверки соответствия смесевых топлив установленным требованиям был определен ряд их физико-химических и эксплуатационных характеристик (табл. 2 и 3). Смесевые топлива с содержанием синтетического компонента №1 5 и 10 об.% по физико-химическим и эксплуатационным свойствам очень близки к традиционному реактивному топливу марки РТ и полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 10227-86 и ASTM D7566-23 (табл. 2). Образцы с содержанием синтетического компонента 30 и 50 об.% несколько выходят за допустимые границы требований стандартов по показателю плотность, при том, что остальные показатели находятся в допустимых пределах.

Смесевые топлива на основе нефтяного реактивного топлива марки РТ и модельной смеси №2 в полной мере удовлетворяют требованиям ASTM D7566-23 и практически полностью соответствуют нормативам, указанным в ГОСТ 10227-86 (табл. 2).

Таблица 2. Физико-химические и эксплуатационные характеристики реактивного топлива марки РТ и смесевых топлив, содержащих синтетические компоненты №1 и №2.

Показатель	РТ	Содержание в образце топлива, % об.								ГОСТ 10227- 86 (РТ)	ASTM D7566 (Jet A- 1)
		Модельная смесь №1				Модельная смесь №2					
		5	10	30	50	5	10	30	50		
Плотность, кг/м³:											
при 15°С	787	784	781	773	764	785	784	780	776	–	775-840
при 20°С	783	780	777	768	760	781	780	776	772	≥ 775	–
Кинематическая вязкость, мм²/с:											
при 20°С	1.36	1.54	1.55	1.61	1.37	1.43	1.46	1.52	1.63	≥ 1.25	–
при – 20°С	3.02	3.05	3.55	3.34	3.24	3.19	3.32	3.43	3.78	–	≤ 8
Фракционный состав, отгоняется при t, °С:											
10 % об.	167	150	150	155	162	150	151	155	162	≤ 175	≤ 205
50 % об.	186	184	183	181	181	187	188	194	196	≤ 225	–
90 % об.	207	217	216	216	212	217	218	219	219	≤ 270	–
98 % об.	217	228	227	224	223	237	237	278	280	≤ 280	–
Т заст., °С	– 60	– 63	– 70	– 73	– 76	– 69	– 70	– 72	– 76	≤ – 55	≤ – 47
Низш. тепл. сгор., МДж/кг	43.32	43.38	43.43	43.60	43.78	43.35	43.38	43.51	43.66	≥ 43.12	≥ 42.80
Масс. доля аром. у/в, %	15.6	15.5	15.3	11.5	8.4	15.4	15.1	13.4	10.8	≤ 22	–
Масс. доля общ. серы, %	< 0.001								≤ 0.1	≤ 0.3	

Таблица 3. Физико-химические и эксплуатационные характеристики реактивного топлива марки ТС-1 и смесевых топлив, содержащих синтетический компонент №2.

Показатель	ТС-1 высший сорт	Содержание в образце топлива, % об.				ГОСТ 10227-86 (ТС-1 высший сорт)	ГОСТ 10227-86 (ТС-1 первый сорт)	ASTM D7566 (Jet A-1)
		Модельная смесь №2						
		5	10	30	50			
Плотность, кг/м³: при 15°C при 20°C	787 783	786 782	785 781	782 778	778 775	– ≥ 780	– ≥ 775	775-840 –
Кинематическая вязкость, мм²/с: при 20°C при – 20°C	1.34 2.96	1.37 2.98	1.37 2.98	1.46 3.26	1.53 3.60	≥ 1.3 ≤ 8	≥ 1.25 ≤ 8	– ≤ 8
Фракционный состав, отгоняется при t, °C:								
10 % об.	156	131	131	135	141	≤ 165	≤ 165	≤ 205
50 % об.	179	176	177	184	188	≤ 195	≤ 195	–
90 % об.	211	217	214	213	212	≤ 230	≤ 230	–
98 % об.	227	239	238	235	235	≤ 250	≤ 250	–
Т заст., °C	– 60	– 69	– 69	– 70	< – 75	≤ – 60	≤ – 60	≤ – 47
Низш. тепл. сгор., МДж/кг	43.31	43.35	43.40	43.52	43.68	≥ 43.12	≥ 42.90	≥ 42.80
Масс. доля аром. у/в, %	15.8	15.6	14.8	12.9	9.8	≤ 22	≤ 22	–
Масс. доля общ. серы, %	0.16	0.15	0.15	0.12	0.08	≤ 0.20	≤ 0.25	≤ 0.3

Испытания смесевых топлив, включающих нефтяное реактивное топливо марки ТС-1 высшего сорта и модельную смесь №2 показали, что при содержании синтетического компонента 5% и 10% об. они полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 10227-86 на топлива марки ТС-1 высшего сорта (табл. 3). В то же время все испытанные смесевые топлива укладываются в нормативы ГОСТ 10227-86 на топлива марки ТС-1 первого сорта и стандарта ASTM D7566-23 на топлива Jet A/Jet A-1.

Таким образом, в данной работе с использованием модельных смесей показаны перспективы получения экологически чистого авиационного топлива в Российской Федерации при условии развития технологий получения синтетического парафинового керосина с использованием процесса Фишера-Тропша.

Литература

1. Gutiérrez-Antonio C., Gómez-Castro F.I., de Lira-Flores J.A., Hernández S. A review on the production processes of renewable jet fuel // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 79. P. 709—729. DOI: [10.1016/j.rser.2017.05.108](https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.108)
2. ASTM International. ASTM D7566-23. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. — West Conshohocken, PA, USA. — 2023.
3. Vozka P., Vrtiška D., Šimáček P., Kilaz G. Impact of alternative fuel blending components on fuel composition and properties in blends with jet A // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33(4). P. 3275—3289. DOI: [10.1021/acs/energyfuels.9b00105](https://doi.org/10.1021/acs/energyfuels.9b00105)
4. Лисечко О.А., Иванова Л.В. Устойчивое авиационное топливо (SAF) // Губкинский университет в решении вопросов нефтегазовой отрасли России: Тезисы докладов VIII Региональной научно-технической конференции, посвященной 100-летию профессора Ю.П. Желтова, Москва, 07—11 октября 2024 года. — Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина. 2024. С. 252—253.
6. de Klerk A., Chauhan G., Halmenschlager C., Link F., Montoya Sánchez N., Gartley B., El-Sayed H.E.M., Sehdev R., Lehoux R. Sustainable aviation fuel: Pathways to fully formulated synthetic jet fuel via Fischer–Tropsch synthesis // *Energy Science & Engineering*. 2024. V. 12(2). P. 394—409. DOI: [10.1002/ese3.1379](https://doi.org/10.1002/ese3.1379)

**НАНЕСЕННЫЕ ХЕЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА НА
МОДИФИЦИРОВАННОМ АМИНОСПИРТАМИ НОСИТЕЛЕ ПАФ-30 ДЛЯ
АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Есева Е.А., Лукашов М.О., Акопян А.В.

**SUPPORTED IRON CHELATED COMPLEXES ON AMINOALCOHOL
MODIFIED PAF-30 FOR AEROBIC OXIDATION OF SULFUR-CONTAINING
COMPOUNDS**

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: lumak77@yandex.ru

Одним из основных источников загрязнения окружающей среды являются оксиды серы SO_x , образующиеся при сгорании углеводородного топлива и выделяемые выхлопными газами автомобилей. Сера один из наиболее распространённых гетероатомов нефтяных фракций и соединения на его основе оказывают негативное влияние на качество сырья и продуктов. Сернистые соединения, содержащиеся в нефти и нефтепродуктах, приводят к коррозии оборудования, вызывают отравление катализаторов вторичной нефтепереработки и представляют собою серьезную угрозу для окружающей среды [1].

В настоящее время технология гидроочистки, включающая гидрогенолиз гетероатомных соединений, является традиционным промышленным методом удаления серосодержащих соединений. Однако совершенствование самой технологии, катализаторов, ужесточение условий процесса не позволяют повысить эффективность в гидрировании дибензотиофена и его производных в связи с низкой реакционной способностью и стерическими факторами [2]. В связи с трудностью удаления конденсированных производных тиофена в ходе процесса гидроочистки все большее распространение получают безводородные методы обессеривания, среди которых в последнее время особое внимание уделяется методу аэробного окислительного обессеривания, благодаря использованию в качестве окислителя доступного и дешевого кислорода воздуха. Для активации инертного кислорода используют катализаторы различной природы: оксиды металлов, наночастицы благородных металлов, полиоксометаллаты, металлоорганические комплексы, а также безметалльные углерод подобные системы [3—7].

Для реализации процесса аэробного обессеривания применяют различные каталитические системы, к существенным недостаткам большинства из которых можно отнести низкую площадь поверхности и сложность отделения от реакционной смеси. Пористые ароматические каркасы (PAF) – новый класс пористых носителей, состоящий из ароматических фрагментов, связанных между собой прочными ковалентными

связями [8]. К преимуществам использования PAF относится высокоразвитая поверхность материала, сетчатая структура, высокая химическая и термическая стабильность. Возможность модификации и введение различных функциональных групп расширяет функционал их использования. В отличие от традиционных носителей неорганической природы (силикаты, цеолиты) PAF обладают гидрофобными свойствами, что значительно улучшает контакт фаз в трехкомпонентной системе кислород-субстрат-катализатор в реакции окислительного обессеривания.

Для модификации пористых ароматических каркасов предполагается ковалентная прививка различных моно-, би- и полидентатных органических лигандов с возможностью последующего формирования хелатных комплексов с солями переходных металлов [9]. Аминоспирты являются особенно привлекательными примерами хелатных бидентатных лигандов, способные образовывать одновременно несколько координационных связей с одним центральным атомом. Кроме того, аминоспирты являются универсальными лигандами, обладающими низкой токсичностью и биологической активностью, высокой стабильностью, растворимостью, а также низкой стоимостью. Комплексы с простейшим представителем аминоспиртов — моноэтаноламином хорошо изучены в литературе для синтеза металлоорганических соединений [10].

В настоящей работе получены и исследованы хелатные комплексы железа на поверхности пористого носителя PAF-30 модифицированного аминоспиртами в качестве катализаторов аэробного окисления серосодержащих соединений (рис.1). Сочетание доступных аминоспиртов, в качестве которых были использованы моно- и диэтаноламины, соли переходного металла и пористого углеродного носителя позволяет получить катализатор с высокой эффективностью и стабильностью в реакции аэробного окисления различных классов сераорганических соединений. Изучено влияние природы азотсодержащего комплексообразующего лиганда и способа формирования катализатора на эффективность окисления ДБТ. В присутствии катализатора PAF-MEA-Fe полное окисление дибензотиофена (ДБТ) кислородом воздуха достигнуто за 4 ч при температуре 130°C и атмосферном давлении. Высокая активность катализатора PAF-MEA-Fe сохраняется в течение 5 циклов с незначительной потерей активности (рис. 2).

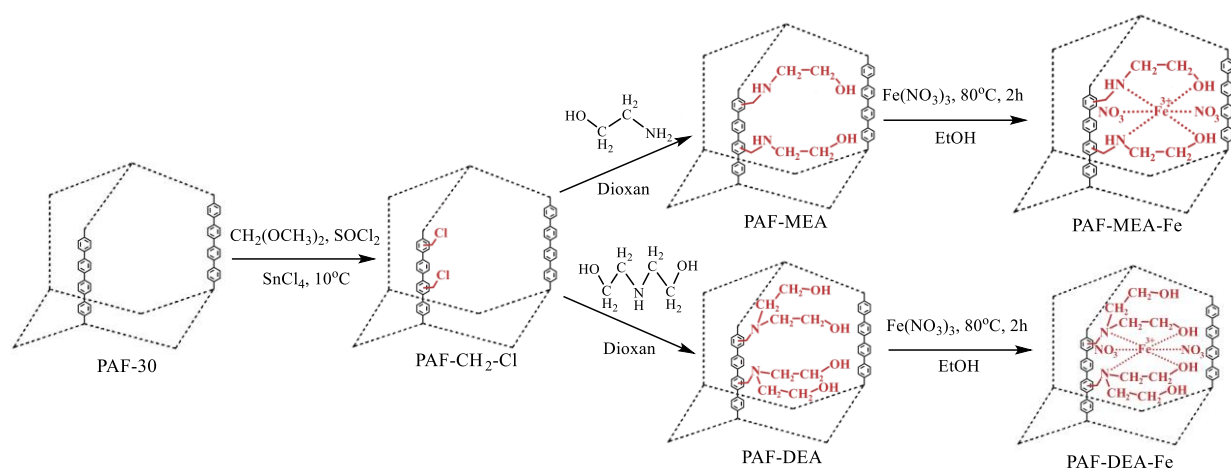


Рис. 1. Схема получения катализаторов PAF-MEA-Fe и PAF-DEA-Fe на основе моно- (MEA) и диэтаноламинов (DEA).

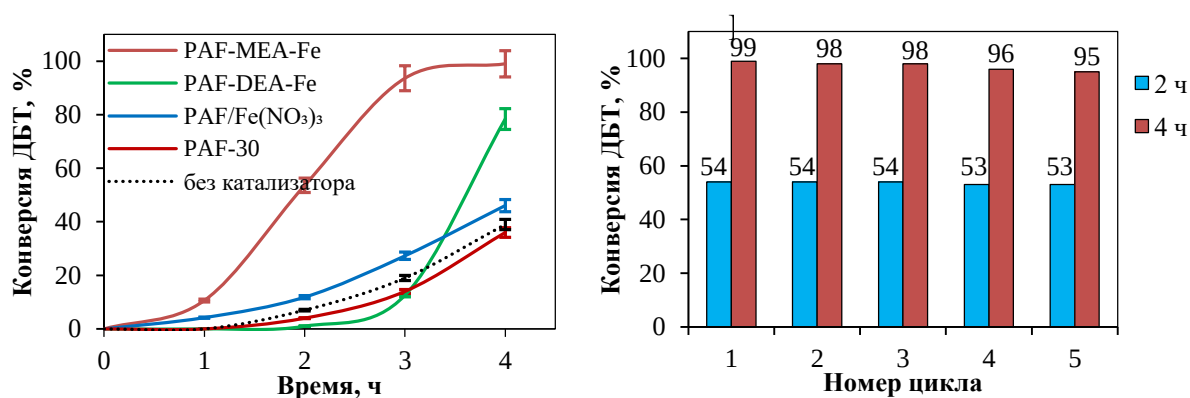


Рис. 2. (А) Зависимость конверсии дибензотиофена (ДБТ) от природы катализатора в реакции окисления кислородом воздуха. (Б) Исследование повторного использования катализатора PAF-MEA-Fe с промежуточной регенерацией этиловым спиртом. Условия реакции: (0.03 мас. % катализатора, 130°C).

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 22-79-10044-П).

Литература

1. Haruna A., Merican Z.M.A., Musa S.G. Recent advances in catalytic oxidative desulfurization of fuel oil – a review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022. V. 112. P. 20—36. DOI: [10.1016/J.JIEC.2022.05.023](https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2022.05.023)
2. Lu X., Li J., Liang L., Li G. // *Fuel*. 2024. V. 362. ID 130849.
3. Zhang M., Liao W., Wei Y., Wang C., Fu Y., Gao Y., Zhu L., Zhu W., Li H. Aerobic oxidative desulfurization by nanoporous tungsten oxide with oxygen defects // *ACS Applied Nano Materials*. 2021. Vol. 4. P. 1085—1093. DOI: [10.1021/acsnm.0c02639](https://doi.org/10.1021/acsnm.0c02639)

4. Wu P., Liu P., Chen L., Ma W., Zhu L., Liu M., He J., Lu L., Chao Y., Zhu W. Synergistic effect of Au–Cu alloy nanoparticles on TiO₂ for efficient aerobic catalytic oxidative desulfurization // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2022. V. 61(19). P. 6292—6300. DOI: [10.1021/acs.iecr.2c00437](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00437)
5. Zhang M., Liu J., Li H., Wei Y., Fu Y., Liao W., Zhu L., Chen G., Zhu W., Li H. Tuning the electrophilicity of vanadium-substituted polyoxometalate based ionic liquids for high-efficiency aerobic oxidative desulfurization // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 271. ID 118936. DOI: [10.1016/j.apcatb.2020.118936](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118936)
6. Liu F., Yu J., Qazi A.B., Zhang L., Liu X. Metal-based ionic liquids in oxidative desulfurization: a critical review // *Environmental Science and Technology*. 2021. V. 55(3). P. 1419—1435. DOI: [10.1021/acs.est.0c05855](https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05855)
7. Tanimu A., Tanimu G., Ganiyu S.A., Gambo Y., Alasiri H., Alhooshani Kh. Metal-free catalytic oxidative desulfurization of fuels— a review // *Energy & Fuels*. 2022. V. 36(7). P. 3394—3419. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.1c04411](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04411)
8. Yuan Y., Zhu G. Porous aromatic frameworks as a platform for multifunctional applications // *ACS Central Science*. 2019. V. 5(3). P. 409—418. DOI: [10.1021/acscentsci.9b00047](https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00047)
9. Sorokin A.B. Phthalicyanine metal complexes in catalysis // *Chemical Reviews*. 2013. V. 113(10). P. 8152—8191. DOI: [10.1021/cr4000072](https://doi.org/10.1021/cr4000072)
10. Singh A., Mehrotra R.C. Novel heterometallic alkoxide coordination systems of polyols (glycols, di- and tri-ethanolamines) derived from the corresponding homometallic moieties // *Coordination Chemistry Reviews*. 2004. V. 248. P. 101—118. DOI: [10.1016/j.cct.2003.09.004](https://doi.org/10.1016/j.cct.2003.09.004)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕПРЕССОРНЫХ СВОЙСТВ ГИДРИРОВАННЫХ
СОПОЛИМЕРОВ ЦИКЛООКТЕНА И АЦЕТОКСИЦИКЛООКТЕНА,
ПОЛУЧЕННЫХ ПО СХЕМЕ МЕТАТЕЗИСНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

Степанянц В.Р.¹, Моронцев А.А.¹, Бермешев М.В.^{1,2}

**INVESTIGATION OF COLD FLOW IMPROVING PROPERTIES OF
HYDROGENATED CYCLOOCTENE AND ACETOXYCYCLOOCTENE
COPOLYMERS OBTAINED BY RING-OPENING METATHESIS
POLYMERISATION**

¹*Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: svr@ips.ac.ru

²*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва*

Метатезисная сополимеризация напряжённых циклоолефинов и их кислородсодержащих производных в присутствии ациклических олефинов позволяет получать продукты, характеризующиеся желаемыми мольной долей полярных групп и молекулярной массой. Двойные связи основной цепи, сохраняющиеся после этапа полимеризации, могут быть легко подвергнуты гидрированию, в том числе one-pot методом без выделения полупродукта на промежуточной стадии, в результате добавления в реакционную массу спирта и замены инертной атмосферы на водород [1]. Такой подход к синтезу сополимеров можно рассматривать как альтернативный способ получения полностью линейных насыщенных сополимеров этилена и полярного сомономера, характеризующихся заданным содержанием полярных звеньев в основной цепи и управляемой молекулярной массой. Дополнительным преимуществом данного подхода является проведение синтеза целевого продукта в относительно мягких условиях.

Известно, что низкомолекулярные сополимеры этилена и винилацетата (ЭВА) широко используются в качестве депрессорной присадки [2]. В случае их получения в промышленных условиях, они, как правило, характеризуются некоторой степенью разветвления основной цепи, что может влиять на депрессорные свойства сополимера. Полностью линейные продукты лишены данного недостатка, и поэтому позволяют более наглядно устанавливать фундаментальную связь между структурой (мольной долей полярных групп и молекулярной массой) сополимера и его депрессорными свойствами. Поэтому, целью данной работы является исследование влияния добавления метатезисных и гидрированных сополимеров циклооктена и ацетоксициклооктена, в дизельное топливо на возможность понижения предельной температуры фильтруемости этого топлива. Эти сополимеры были получены в результате тандем-синтеза метатезисной сополимеризации циклооктена и ацетоксициклооктена и последующего

one-pot гидрирования (схема 1). Метатезисную сополимеризацию осуществляли при различном соотношении исходных реагентов под действием катализатора Граббса первого и второго поколения в присутствии октена-1, выступающего в качестве агента передачи цепи. В качестве полярного сомономера использовали 3- или 5-ацетоксициклооктен.

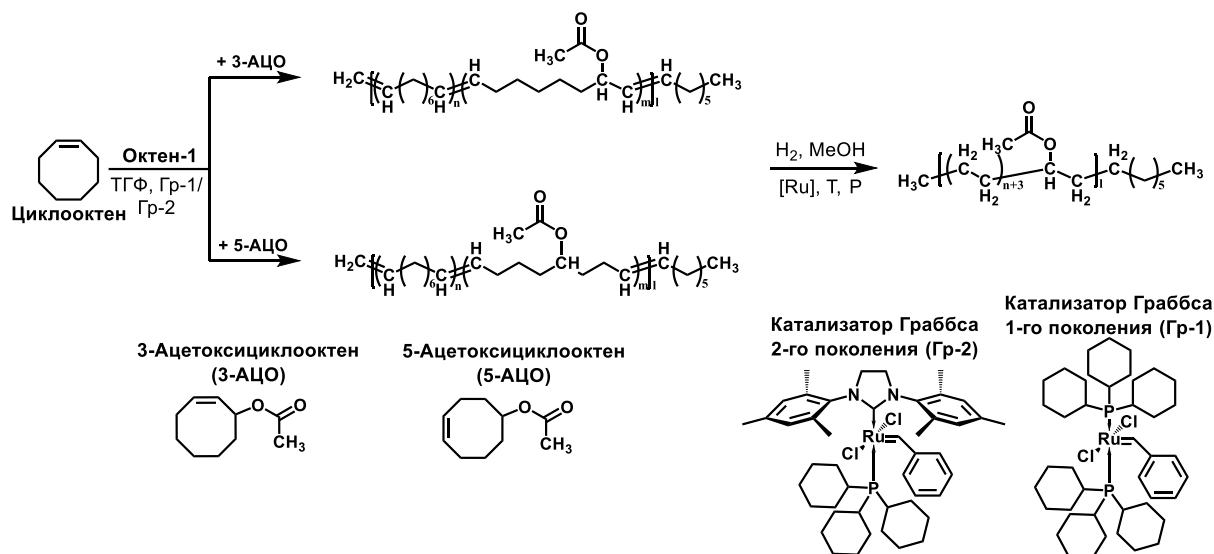


Схема 1. Схема тандем-синтеза метатезисной сополимеризации циклооктена и ацетоксициклооктенами с последующим гидрированием.

В результате получены низкомолекулярные ненасыщенные и гидрированные сополимеры циклооктена и ацетоксициклооктена с выходами 55-99%, состав и строение которых подтверждены данными ^1H , ^{13}C ЯМР и ИК спектроскопий. Синтезированные сополимеры были охарактеризованы методами ГПХ, ДСК, и РФА. Установлена связь между строением, составом, молекулярной массой сополимеров и их термическими свойствами. Показана возможность использования полученных сополимеров в качестве депрессорных добавок к дизельным топливам.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН

Литература

1. Drouin S.D., Zamanian F., Fogg D.E. Multiple tandem catalysis: Facile cycling between hydrogenation and metathesis chemistry // *Organometallics*. 2001. V. 20(26). P. 5495—5497. DOI: [10.1021/om010747d](https://doi.org/10.1021/om010747d)
2. Cold Flow Improvers // *Fuel Additives*. / под ред. R. D. Tack. : Wiley, 2022. – С. 129—208.

СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКОГО SAPO-31 НА ОСНОВЕ ГАЛЛУАЗИТА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ГИДРОИЗОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Зацепина Л.Д., Рубцова М.И., Николаенко О.А., Глотов А.П., Винокуров В.А.
SYNTHESIS OF HIERARCHICAL SAPO-31 BASED ON HALLOYSITE AND ITS APPLICATION IN HYDROISODEWAXING OF DIESEL FRACTION

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: zatsepinal.l@gubkin.ru

Одним из направлений современных стратегий модернизации нефтеперерабатывающих процессов является улучшение низкотемпературных характеристик среднестиллятных фракций с помощью каталитической гидроизодепарафинизации. В отличие от традиционных способов, основанных на деструктивных реакциях крекинга углеводородов, гидроизодепарафинизация обеспечивает снижение температур застывания и предельной фильтруемости (ПТФ) за счёт селективной гидроизомеризации неразветвлённых парафинов, что способствует сохранению углеводородного состава и выхода целевой дизельной фракции [1].

Ключевую роль в процессе гидроизодепарафинизации играют бифункциональные катализаторы на основе цеолитов, в том числе силикоалюмофосфатов. Особый интерес представляют системы на основе SAPO-31, который характеризуется уникальным сочетанием умеренной кислотности и структурных параметров [2]. Однако, несмотря на достаточно широкие поровые каналы SAPO-31 ($5.4 \times 5.4 \text{ \AA}$) по сравнению с другими цеолитами, их микропористая структура так же накладывает серьёзные ограничения, препятствующие диффузии реагентов и продуктов в порах цеолитов, что приводит к интенсификации побочных реакций – гидрокрекинга и поликонденсации. При этом в научной литературе недостаточно данных о промышленном применении SAPO-31 в качестве компонента катализаторов гидроизомеризации, что обуславливает актуальность настоящего исследования.

В данной работе разработан инновационный подход к созданию высокоэффективного платиносодержащего катализатора на основе иерархического материала SAPO-31 с микро-мезопористой структурой, включающей классическую топологию АТО и дополнительную мезопористость. Ключевой особенностью методики синтеза является использование природного алюмосиликатного минерала — галлуазита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$) в качестве со-темплата для создания вторичной мезопористости. Особое значение имеет возможность использования галлуазитных нанотрубок (ГНТ) не только как структурообразующего агента, но и в качестве прекурсора кремния и алюминия в процессе синтеза. Такой подход позволяет разработать экономичный и

эффективный катализатор гидроизомеризации, обеспечивающий сочетание структурной селективности микропор и улучшенной диффузии за счёт мезопор. Повышение каталитической активности доказана в реакциях процесса гидроизодепарафинизации как модельного — *n*-гексадекан (*n*-C₁₆), так и реального сырья.

Синтез функциональных материалов осуществляли по модифицированной методике [3] с применением темплатного и битемплатного методов гидротермальной обработки. Полученные образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследования: рентгенофазовым анализом (РФА), рентгенофлуоресцентной спектроскопией (РФЛА), низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота, термопрограммируемой десорбцией аммиака (ТПД-NH₃), просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопией.

Методом РФА (рис. 1) было доказано формирование целевой фазы SAPO-31 в процессе синтеза функциональных материалов S-31 и S-31/ГНТ. Анализ полученных данных свидетельствует о высокой фазовой чистоте синтезированных образцов (91-97% фазы SAPO-31) и их выраженной кристалличности.

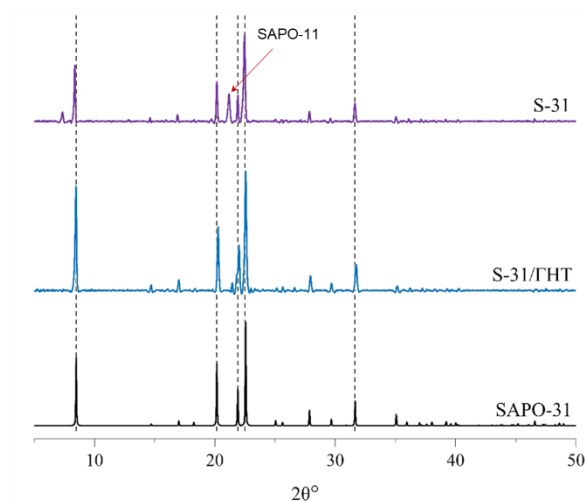


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных материалов и эталонного образца.

Результаты РЭМ-исследований (рис. 2) иллюстрируют различие морфологических характеристик синтезированных материалов. В образце S-31 преобладают крупные сферические образования, тогда как в материале S-31/ГНТ наблюдаются отдельные пластинчатые частицы со слоистой структурой. Следует подчеркнуть, что изменение природы используемых реагентов оказало комплексное влияние, преобразуя не только морфологию кристаллитов, но и способствуя образованию аморфных включений вокруг агрегатов материала S-31.

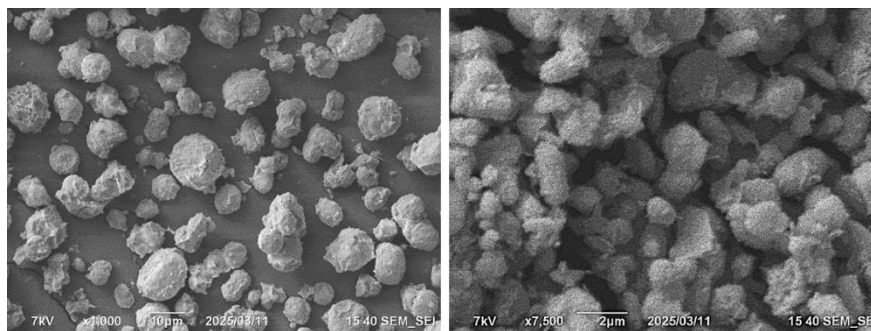


Рис. 2. Микрофотографии РЭМ образцов S-31 и S-31/ГНТ.

Анализ текстурных и кислотных свойств синтезированных образцов выявил, что применение галлуазита обеспечивает формирование материала с умеренной кислотностью (190 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$) и развитой мезопористой структурой (77% мезопор). На основе носителей были получены платиновые (0.5 мас.% Pt) катализаторы Pt/S-31 и Pt/S-31/ГНТ. Каталитическую активность оценивали в реакции гидроизомеризации н-гексадекана и в процессе переработки гидроочищенного дизельного топлива (ГО ДТ) на проточной лабораторной установке при давлении 3.5 МПа, ОСПС 3 ч⁻¹, кратности циркуляции (КЦ) $\text{H}_2/\text{сырьё} = 600$ нл/л в диапазоне температур 300—400°C.

Сравнительный анализ результатов каталитических испытаний на модельном сырье показал, что Pt/S-31/ГНТ существенно превосходит микропористый аналог Pt/S-31 по основным показателям эффективности. Как видно из рис. 3, модифицированный катализатор обеспечил прирост общего выхода изомеров на 14%, а также продемонстрировал 10%-ное увеличение селективности образования мультиразветвлённых структур, играющих ключевую роль в формировании низкотемпературных свойств дизельных топлив.

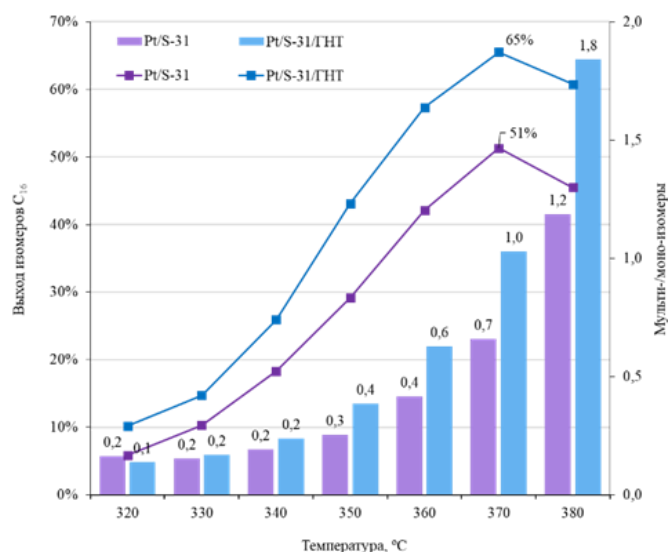


Рис. 3. Температурные зависимости выходов изомеров.

Исследуемое сырьё ГО ДТ с ПТФ — 5°C после каталитической переработки показало существенное улучшение низкотемпературных свойств. Для фракций 120°C—к.к., полученных на катализаторах Pt/S-31 и Pt/S-31/ГНТ, были зафиксированы значения ПТФ –45°C и –51°C, соответственно (при содержании лёгких фракций ≤10 об.% до 180°C), что соответствует стандартам арктического топлива (ГОСТ Р 55475-2013). Улучшенные каталитические характеристики системы Pt/S-31/ГНТ, по-видимому, связаны с синергетическим эффектом от сочетания иерархической пористой структуры и оптимальной кислотности носителя.

Проведенное исследование продемонстрировало эффективность разработанного подхода к созданию иерархического микро-мезопористого катализатора на основе SAPO-31 с использованием галлузита. Полученные результаты подтверждают, что введение галлузита в состав катализатора позволяет достичь оптимального сочетания структурных и кислотных характеристик, обеспечивающего высокую активность и селективность в процессе гидроизодепарафинизации. Доказанное каталитическими испытаниями улучшение эксплуатационных свойств продукта открывает перспективы для промышленного применения разработанных систем в производстве арктических дизельных топлив.

Работа выполнена за счёт средств Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSZE-2023-0005.

Литература

1. Singh D., Sharma D., Soni S.L., Sharma S., Kumari D. Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review // *Fuel*. 2019. V. 253. P. 60—71. DOI: [10.1016/j.fuel.2019.04.174](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.174)
2. Echevsky G.V., Toktarev A.V., Kodenev E.G., Aksenov D.G. Development of highly efficient hydroisodeparaffinization catalysts based on micro-mesoporous SAPO-31: New approaches in the synthesis of SAPO-31 and the preparation of bifunctional catalysts // *Catalysts*. 2023. V. 13(5). P. 810. DOI: [10.3390/catal13050810](https://doi.org/10.3390/catal13050810)
3. Wu Q., Yuan J., Guo C., Liu Z., Li X., Liu Z., Wang W., Wu W. The hydroisomerization of n-hexadecane over Pd/SAPOs bifunctional catalysts with different opening size: Features of the diffusion properties in pore channels and the metal-acid synergistic catalysis // *Fuel Processing Technology*. 2023. V. 244. ID 107692. DOI: [10.1016/j.fuproc.2023.107692](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107692)

**ПОДБОР ЭФФЕКТИВНЫХ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОСУШКИ
СЖИЖЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА**

Алябьев А.С., Басимова Р.А., Павлов М.Л., Аскарова А.В., Евдокимов Е.Л.

**SELECTION OF EFFECTIVE ADSORBENTS FOR THE PROCESS OF
DRYING LIQUEFIED PYROLYSIS PRODUCTS**

ООО «Газпром нефтехим Салават», Научно-технический центр, Салават

E-mail: 28aav@snos.ru

Бесперебойная работа технологического оборудования низкотемпературного блока производства этилена-пропилена ЭП-355 в ООО «Газпром нефтехим Салават» невозможна без подготовки углеводородных потоков, в том числе их осушки. При переработке продуктов пиролиза при низкой температуре в присутствии влаги осаждаются твердые кристаллогидраты углеводородов, которые приводят к снижению пропускной способности трубопроводов, отлагаются на контактных устройствах технологического оборудования и могут привести к аварийной остановке [1].

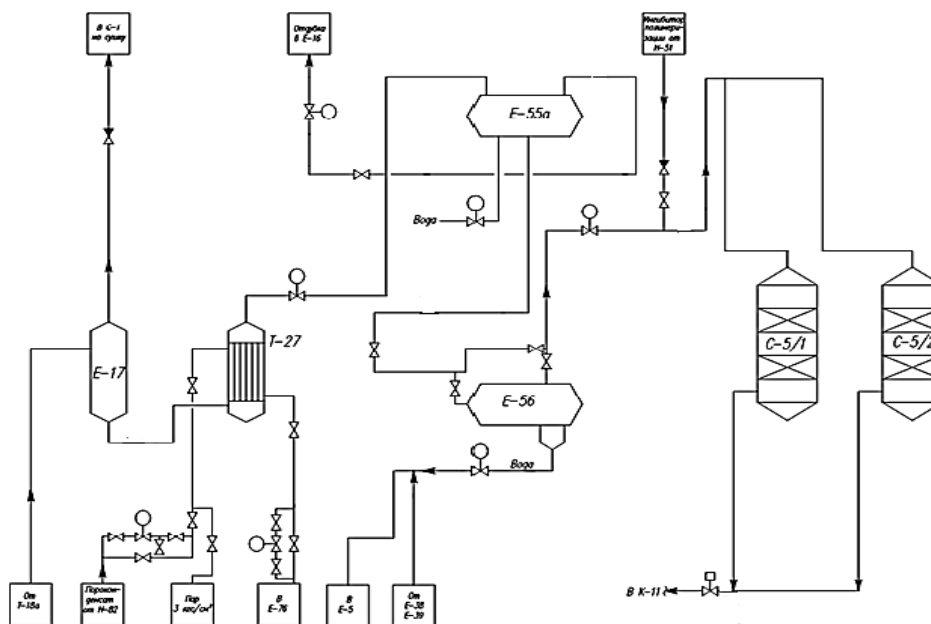
Выбор адсорбентов особенно актуален для осушки олефинсодержащих потоков: пирогаза, этан-этиленовой фракции (ЭЭФ), сжиженных продуктов пиролиза (СПП) — фракция углеводородов C_2 - C_7 , обладающих высокой реакционной способностью [2]. Кроме требования глубокой осушки потоков, срок службы этих адсорбентов должен составлять не менее 2 лет, что связано с продолжительностью межремонтного срока эксплуатации оборудования на предприятии.

В настоящее время в ООО «Газпром нефтехим Салават» на узле осушки пирогаза и ЭЭФ успешно применяется комплексная загрузка отечественных адсорбентов: оксида алюминия и синтетического цеолита КА.

Осушка сжиженных продуктов пиролиза, в состав которых входят такие высокореакционноспособные соединения, как пропилен, бутилен, пентен, циклогексадиен, дивинил, бензол, винилацетилен и др., имеет свои особенности.

Подготовка потока СПП и дальнейшая его глубокая осушка проводится последовательно:

- в трехфазном сепараторе, где происходит отдувка легких углеводородов;
- в коагуляторе методом физического разделения капельной влаги и углеводородов, представляющих собой многокомпонентную смесь парафиновых, непредельных (в т.ч. диеновых), ароматических, циклических углеводородов C_3 - C_7 ;
- в двух осушителях, загруженных адсорбентом, где происходит глубокая осушка СПП при температуре 20—40°С до остаточного содержания влаги не более 10 ppm (рис. 1).



поз. E-55a – сепаратор сжиженных продуктов пиролиза (СПП);
 поз. E-56 – коагулятор сжиженных продуктов пиролиза (СПП) с наружным обогревателем;
 поз. C-5/1,2 – осушитель сжиженных продуктов пиролиза (СПП).

Рис. 1. Схема узла осушки сжиженных продуктов пиролиза (СПП), ООО «Газпром нефтехим Салават».

Осушка СПП проводится циклами, в режиме «адсорбция-регенерация», попеременно в двух аппаратах. Направление осушаемого потока при адсорбции — нисходящее (сверху-вниз), при регенерации восходящее (снизу-вверх). В качестве газа при регенерации используется «сухая» метановодородная фракция (МВФ). Продолжительность цикла адсорбции должна составлять не менее 36 ч, а регенерации 24 ч.

До настоящего времени для осушки СПП применялись оксид алюминия марки AluSorb 675, производства ООО «Салаватский катализаторный завод» или оксид алюминия AxSorb A 1.5-3 фирмы «Axens», Франция. Гарантийный срок эксплуатации адсорбентов равен одному году, однако период работы на регламентных показателях составляет всего лишь 6—7 месяцев. Снижение адсорбционной емкости оксида алюминия происходит за счет отложения олигомерных соединений (диенов и олефинов) в порах адсорбента, которые образуются при повышенной температуре на стадии регенерации ($T=180\text{—}220^{\circ}\text{C}$). Это приводит к тому, что требуемая степень осушки СПП не достигается (фактически — более 10 ppm) и снижается регламентная продолжительность цикла адсорбции с 36 ч до 29 ч, что является нарушением технологического регламента.

На основании опыта промышленной эксплуатации адсорбентов осушки пирогаза, ЭЭФ и данных лабораторных исследований для осушки СПП была предложена комплексная схема загрузки, которая включает послойную загрузку двух разных типов адсорбентов: оксида алюминия и цеолита КА. Соотношение количества оксида алюминия к цеолиту КА составляет 1/10 по массе.

Лобовой слой оксида алюминия защищает основной слой — цеолит КА от попадания на него капельной влаги. Вода приводит к негативным явлениям: механическому разрушению гранул и уплотнению слоя цеолита в аппарате (росту перепада давления), или же к уносу разрушенных частиц адсорбента по технологическим линиям.

Применение цеолита КА, в качестве основного адсорбента - осушителя потока СПП, обосновано следующими его свойствами: адсорбирует только влагу, т.к. размер пор цеолита составляет всего 3.2 Å; обладает высокой динамической влагоемкостью от 140 до 165 мг/см³; осушает углеводороды до остаточного содержания влаги менее 10 ppm.

Таким образом, замена большей части оксида алюминия на цеолит КА исключает возможность олигомеризации углеводородов в порах цеолита, что позволит увеличить срок службы адсорбентов до 12 месяцев а, возможно, и до 24 месяцев. Изменений технологической схемы и условий работы аппаратов осушки, в которых предлагается провести комплексную загрузку адсорбентов, от действующего технологического регламента — не требуется.

В августе 2022г, в рамках фиксированного пробега, в один аппарат (№1) была проведена загрузка оксида алюминия марки AluSorb 675 (СТО 61182334-057-2017), а во второй аппарат (№2) — комплексная загрузка активного оксида алюминия АОАО (СТО 61182334-014-2012 с изм. 1,2) и синтетического цеолита КА-ГНС (СТО 61182334-027-2014 с изм. 1-9). Продолжительность пробега составила 1 год.

Сравнительный анализ работы узла осушки показал, что содержание влаги не превышало норму 10 ppm, а продолжительность циклов адсорбции и регенерации соответствовала регламентным нормам только для комплексной схемы загрузки адсорбентов АОАО и КА-ГНС. В то же время, при осушке СПП на оксиде алюминия AluSorb 675 число циклов адсорбции с нарушениями по содержанию влаги составляло 19% (16 из 84 циклов), а по продолжительности цикла адсорбции — 11% (9 из 84 циклов).

Через год эксплуатации были проанализированы пробы всех адсорбентов на изменение физико-химических свойств в сравнении со свежими образцами (табл. 1).

Таблица 1. Изменение физико-химических свойств отработанных адсорбентов

Наименование показателя	Результаты испытаний		
	Аппарат №1	Аппарат №2	
	Оксид алюминия Alusorb 675	Оксид алюминия АОАО	Цеолит синтетический КА-ГНС
1.Динамическая емкость по парам воды, мг/см ³	не определяли	не определяли	133 (снизилась на 6.3%)
2.Статическая емкость по парам воды при относительной влажности 60%, мас.%	10.2 (снизилась на 46%)	10.8 (снизилась на 43%)	16 (снизилась на 23%)
3.Механическая прочность при раздавливании, Н	151 (снизилась на 20.5%)	153 (снизилась на 17.7%)	179 (снизилась на 7.7%)
4.Массовая доля продуктов уплотнения, мас.% (метод испытаний — термогравиметрический анализ ТГА)	11.1	10.3	2.2

Анализ результатов показал, что адсорбенты, загруженные с применением комплексной схемы, через 1 год эксплуатации сохранили высокие прочностные и адсорбционные характеристики.

В период планового ремонта в августе 2023 года в оба аппарата были загружены адсорбенты: активный оксид алюминия АОАО и синтетический цеолит КА-ГНС, производитель ООО «Салаватский катализаторный завод», с применением комплексной схемы.

В настоящее время благодаря проведенной оптимизации процесса осушки СПП срок эксплуатации адсорбентов составляет 24 месяца (2 года). Мониторинг работы двух аппаратов показал, что применяемые адсорбенты обеспечивают требуемую степень осушки СПП до остаточной влажности не более 10 ppm во всех проведенных адсорбционных циклах.

Таким образом, применение комплексной схемы загрузки адсорбентов: оксида алюминия и цеолита КА позволило увеличить глубину осушки олефинсодержащих потоков, сохранить свойства адсорбентов на протяжении длительного срока эксплуатации и существенно увеличить срок службы адсорбентов на узле осушки СПП — с 6—7 месяцев до 24 месяцев.

Литература

- 1 Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники: монография / Н.В. Кельцев. — М.: Химия, 1984. — 592 с.
- 2 Жданова Н.В.осушка углеводородных и попутных газов: пособие для инженеров / Н.В. Жданова, А.Л. Халиф. — М.: Химия, 1984. — 192 с.

**СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ
ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ**

Атласов В.Р., Дементьев К.И.

**SELECTIVE SYNTHESIS OF LIGHT OLEFINS FROM DIESEL FRACTION
HYDROCARBONS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: vavatlas@ips.ac.ru

Дизельное топливо является одним из ключевых продуктов, получаемых в процессе переработки нефти. Так, по последним данным, в мире было произведено 1.367 млрд т дизельного топлива, из которых было реализовано 1.268 млрд т [1]. Вместе с тем, существует тенденция к снижению объема потребления топлив, полученных из ископаемого сырья; в перспективе прогнозируется полный переход на альтернативные источники энергии [2]. В качестве временной альтернативы интенсивно развивается производство биотоплив [3].

Перспективным направлением использования дизельных фракций является их превращение в ценные легкие олефины, в частности, в пропилен, поскольку с 2015 г. наблюдается увеличение роста спроса на полипропилен относительно полиэтилена. В среднем, разница между величинами роста спроса в среднем составляет более 60000 т/год в пользу полипропилена [4].

Важнейшим процессом крупнотоннажного производства пропилена является каталитический крекинг вакуумного газойля с лифт-реактором (FCC). Классическая технология FCC позволяет достичь выхода пропилена до 6—7 мас.%. Существуют модификации процесса, направленные на получение максимального выхода легких олефинов: PetroFCC, DCC, MAXOFIN, MILOS. Выход пропилена в этих технологиях составляет до 20% при крекинге парафинистых вакуумных дистиллятов при общем выходе легких олефинов до 50%. В настоящей работе проведено исследование глубокого каталитического крекинга модельных углеводородов различных классов, изучено влияние состава катализатора на селективность по легким олефинам, обсуждены возможные маршруты превращения углеводородов.

В качестве исходных компонентов катализаторов крекинга использовались следующие цеолиты: Y марки CBV600 производства компании Zeolyst, Beta марки CP811E-75 производства компании Zeolyst и ZSM-5 марки ИК-17-1 производства ПАО «НЗХК». Катализаторы были приготовлены методом влажной пропитки.

В качестве модельных соединений для крекинга был выбран ряд соединений, представляющих различные классы углеводородов в составе дизельных фракций (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики сырья крекинга.

Соединение	Характеристика	Соответствующая дизельная фракция
н-гексадекан	Чистота 99%, $T_{\text{кип}}=287^{\circ}\text{C}$	Прямогонная дизельная фракция
н-гексадецен-1	Чистота 92%, $T_{\text{кип}}=284^{\circ}\text{C}$	Газойли висбрекинга, коксования
децилбензол	Смесь изомеров, $T_{\text{кип}}=297\text{—}302^{\circ}\text{C}$	Прямогонная дизельная фракция
децилксилол	Смесь изомеров, $T_{\text{кип}}=325\text{—}330^{\circ}\text{C}$	Прямогонная дизельная фракция
1,5-диметилтетралин	Чистота 98%, $T_{\text{кип}}=245\text{—}249^{\circ}\text{C}$	Прямогонная дизельная фракция
тетралин	Чистота 98%, $T_{\text{кип}}=208^{\circ}\text{C}$	Прямогонная дизельная фракция
1,3,5-триэтилбензол	Чистота 99+%, $T_{\text{кип}}=215^{\circ}\text{C}$	Газойли висбрекинга, коксования, каталитического крекинга
децилдиметилциклогексан	Смесь изомеров, $T_{\text{кип}}=326\text{—}331^{\circ}\text{C}$	Газойль гидрокрекинга

Эксперименты по каталитическому крекингу проводили на установке Grace Davison SCT-MAT. В качестве катализаторов были использованы катализаторы на основе цеолитов Y, Beta и ZSM-5, а также их бинарных смесей.

Анализ продуктов реакции был выполнен методом газовой хроматографии.

Контрольные образцы жидкого углеводородного продукта дополнительно анализировали методом ГХ-МС.

Конверсия гексадекана в присутствии большей части катализаторов превышает 80%. В присутствии комбинированных катализаторов, содержащих ZSM-5, наблюдается синергетический эффект — неаддитивное увеличение конверсии сырья. Происходит это вследствие того, что цеолиты с большим диаметром пор (Y, Beta) обеспечивают первичный крекинг крупных молекул гексадекана, а ZSM-5 обеспечивает вторичный крекинг промежуточных продуктов. Жидкие продукты реакции во всех случаях представляют собой смесь алканов (до 20 мас.% на сырье) и олефинов (до 16 мас.% на сырье). Ароматические углеводороды в жидком продукте крекинга практически не обнаружены, что находится в согласии с литературными данными [5].

[illegible]

В отличие от гексадекана, во всех случаях наблюдается количественное превращение гексадецена-1, что обусловлено наличием кратной связи в его молекуле, и соответственно, существенным облегчением протекания протонирования.

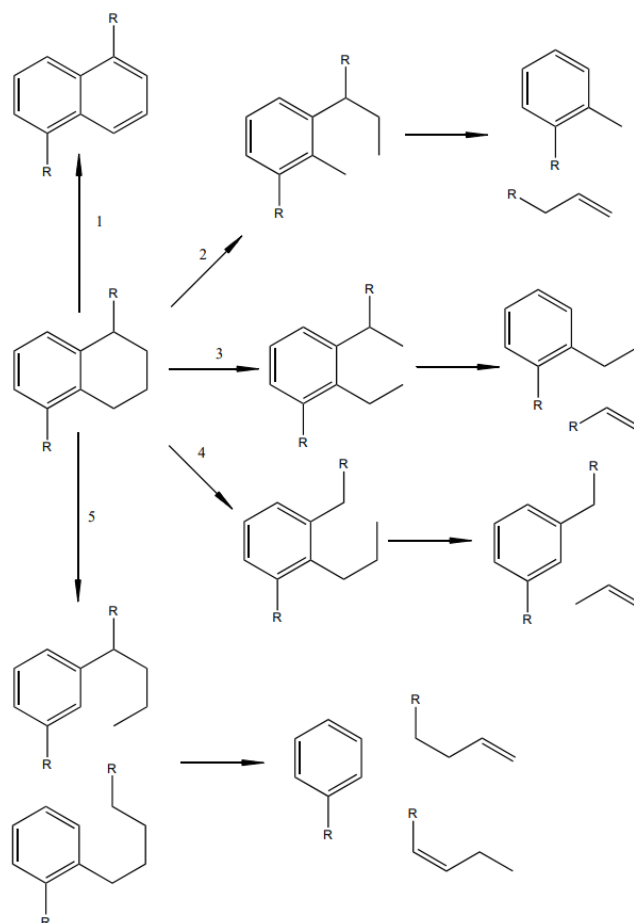


Рис. 2. Схема превращения тетралинов в основные продукты реакции ($R=H-, CH_3-$), пути реакции: 1 — перенос водорода, 2 — разрыв $C-C$ связи в положении 3-4, 3 — разрыв $C-C$ в положении 2-3, 4 — разрыв $C-C$ связи в положении 1-2, 5 — разрыв $C-C$ связи у узлового атома углерода с последующим деалкилированием и получением бензола.

Принято считать, что при каталитическом крекинге гомологов циклогексана не происходит разрыва кольца [6], однако в зависимости от реакционных условий возможно отклонение от данного механизма. В составе жидких продуктов крекинга во всех случаях преобладают ксилолы, образующиеся, вероятно, в результате реакций переноса водорода с последующим деалкилированием образующихся ароматических углеводородов. Другие ароматические углеводороды могут образовываться также в результате реакций циклизации промежуточных непредельных интермедиатов, кроме того, три- и тетразамещенные ароматические углеводороды могут образоваться в результате изомеризации циклогексилкарбениевого иона с последующим дегидрированием [7]. Таким образом, децилдиметилциклогексаны превращаются по пути реакций переноса водорода и по пути разрыва кольца примерно в равной степени независимо от состава катализатора и типа используемого цеолита. Схема превращений децилдиметилциклогексанов представлена на рис. 3.

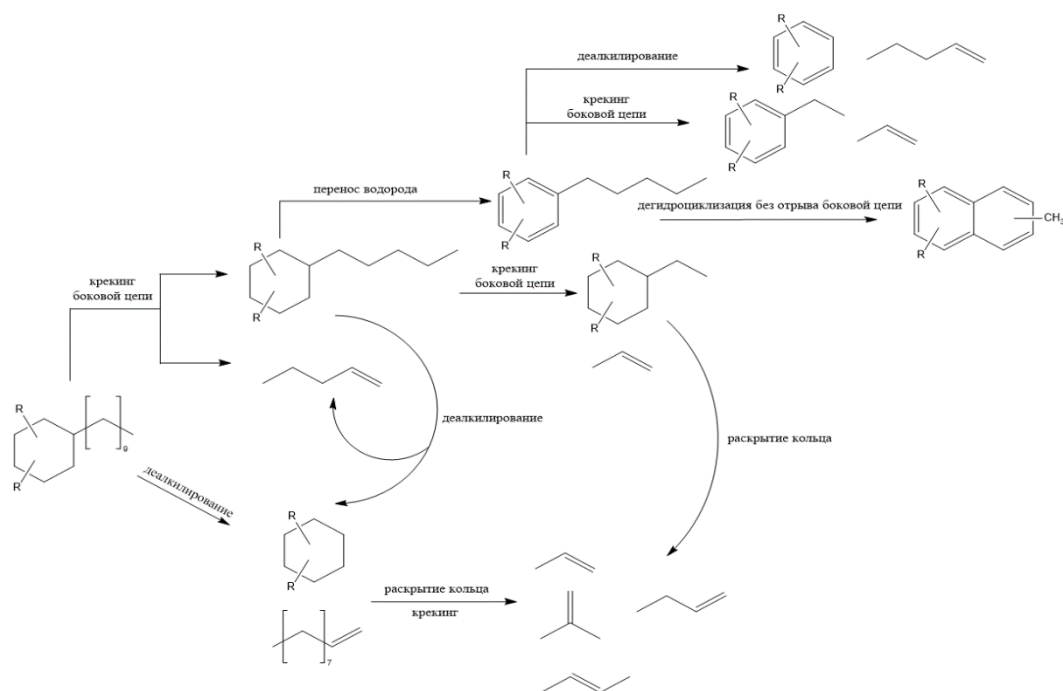


Рис. 3. Схема превращения децилдиметилциклогексанов в основные продукты реакции (R= -H, -CH₃).

Таким образом, ключом к повышению выхода легких олефинов при «нефтехимическом» варианте каталитического крекинга дизельных фракций может быть направленный дизайн катализатора, обеспечивающий оптимальное сочетание кислотных и текстурных свойств.

Работа выполнена за счет средств Госзадания ИИХС РАН.

Литература

1. Production, trade and supply of gas oil/diesel oil. United Nations Statistics Yearbook, 2022.
2. Wimbadi R.W., Djalante R. From decarbonization to low carbon development and transition: A systematic literature review of the conceptualization of moving toward net-zero carbon dioxide emission (1995–2019) // *Journal of Cleaner Production*. 2020. ID 120307. DOI: [10.1016/j.jclepro.2020.120307](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120307)
3. Jeong J.H., Kim C., Jo H.J. // *Sociol Compass*. 2024. V. 18.
4. Humburg D., Hansen T., Schumacher L., Mahapatra A., Taylor G. & Adams B. (2004). Biodiesel Use and Experience among State DOT Agencies. 2004 ASAE/CSAE Annual International Meeting. Canada.

5. Zhuman B., Anis S.F., Saepurahman, Singravel G., Hashaikeh R. Catalytic cracking of n-hexadecane using carbon nanostructures/nano-zeolite-y composite catalyst // *Catalysts*. 2020. V. 10(12). P. 1385. DOI: [10.3390/CATAL10121385](https://doi.org/10.3390/CATAL10121385)
6. Pujro R.A., Falco M.G., Garrido Pedrosa A.M., Souza M.J.B., Morgado Jr.E., Sedran U. Yield of aromatics from naphthenics upon catalytic cracking // *Journal of the Brazilian Chemistry Society*. 2012. V. 23(7). P. 1378—1387. DOI: [10.1590/S0103-50532012000700023](https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000700023)
7. Quintana-Solórzano 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. DOI: [10.1016/j.apcata.2006.08.020](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.020)

**ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ
ПЕРВАПОРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-ФЕНОЛЬНОЙ СМЕСИ**
Баженов С.Д.¹, Рохманка Т.Н.¹, Пак Д.Л.¹, Грушевенко Е.А.¹, Борисов И.Л.^{1,2}
**APPLICATION OF NEW POLYSILOXANE MEMBRANES FOR THE
PERVAPORATION SEPARATION OF AN AQUEOUS-PHENOLIC MIXTURE**

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

²*ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань*

E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

Фенол и его производные играют ключевую роль в современной химической промышленности, являясь важными исходными веществами для производства полимеров, фармацевтических препаратов, красителей, пестицидов и других продуктов [1]. Несмотря на свою значимость, фенол представляет собой серьезную экологическую угрозу. Его токсичность, способность накапливаться в окружающей среде и высокая растворимость в воде делают сточные воды, содержащие фенол, одними из наиболее опасных источников загрязнения. Даже при относительно низких концентрациях (0.1—1 мг/л) фенол может оказывать негативное воздействие на экосистемы и здоровье человека, вызывая раздражение кожи, респираторные заболевания и повреждение печени [2]. Таким образом, проблема выделения фенола из разбавленных смесей является актуальной задачей.

Существует множество традиционных методов выделения фенола из водных сред, включая адсорбцию, экстракцию и биологическую очистку. Альтернативой являются мембранные технологии, широко используемые в промышленных процессах. Основными преимуществами мембранных методов являются экологичность, простота и компактность установок, относительно низкое потребление энергии. Наибольшую перспективу для процесса выделения фенольных соединений из водных сред представляет первапорация. Для выделения фенола используют гидрофобные мембраны, к примеру на основе полиорганосилоксанов, поскольку они обладают избирательной проницаемостью в отношении органических соединений [3]. Современные исследования также направлены на разработку гидрофобных мембран, которые обеспечивают высокую производительность при выделении фенола из сложных многокомпонентных смесей [4].

Таким образом, проблема выделения фенола из водных растворов остается актуальной, и мембранные технологии, в частности первапорация, представляют собой перспективное направление для ее решения. Дальнейшие исследования в области разработки новых материалов и оптимизации условий процесса могут значительно повысить эффективность и экономичность выделения фенола. В данной работе

представлено исследование влияние бокового заместителя в полиорганосилоксане на эффективность первапорационного выделения фенола из воды.

Формовочный раствор и мембраны на основе полисилоксанов с различными боковыми группами (полигексилметилсилоксан (ПГекМС), полигептилметилсилоксан (ПГепМС), полиоктилметилсилоксан (ПОМС) и полидецилметилсилоксан (ПДецМС)) получали по методике, предложенной в работе [5]. Композиционные мембраны получали с использованием микропористой подложки МФФК-1 (НТЦ «Владипор») методом касания. Мембраны с селективным слоем из ПГекМС, ПГепМС, ПОМС и ПДецМС были обозначены как М-ПГекМС, М-ПГепМС, М-ПОМС и М-ПДецМС, соответственно. В качестве образца сравнения был выбран образец композиционной мембраны МДК-3 (НТЦ «Владипор»). Коэффициент распределения фенола из водного раствора в пленках полиорганосилоксанов определяли аналогично [6]. Транспортные и разделительные характеристики полученных мембран определяли с помощью первапорационного разделения смеси фенол/вода (4/96 мас.%) при 30°C. Детальное описание установки и эксперимента представлено в работе [7].

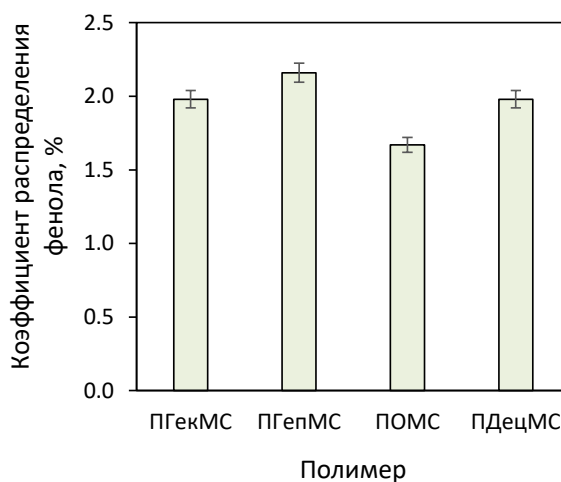


Рис. 1. Коэффициенты распределения фенола в пленках полимеров.

Из рис. 1 видно, что с увеличением длины бокового алкильного заместителя с 6 до 7 атомов С наблюдается рост коэффициента распределения фенола с 1.98 до 2.16%. Такой эффект может быть связан со структурными особенностями — в гептильной группе нечетное число атомов углерода. Дальнейшее удлинение бокового заместителя до 8 атомов углерода приводит к снижению величины коэффициента растворимости фенола на 23%. Вероятно, введение 1-октена приводит не только к увеличению свободного объема [8], но и к снижению полярности полимерной матрицы [9]. Это приводит к уменьшению растворимости фенола, несмотря на увеличение доступности

свободного объема. Коэффициент распределения фенола образца ПДецМС соответствует значению для ПГекМС, что вызвано снижением величины свободного объема данного полимера [8].

В табл. 1 представлены величины потоков и факторов разделения исследуемых мембран по смеси фенол/вода.

Таблица 1. Первапорационные характеристики мембран.

Мембрана	Общий поток, кг/м ² ·ч	Поток фенола, кг/м ² ·ч	Фактор разделения фенол/вода
М-ПГекМС	0.192	0.057	10.81
М-ПГепМС	0.187	0.056	10.65
М-ПОМС	0.235	0.065	8.88
М-ПДецМС	0.196	0.053	8.6
МДК-3	0.538	0.055	3.43

Как можно видеть, наибольший общий поток характерен для коммерческой мембраны МДК-3. В то же время, по сравнению с разработанными в рамках данной работы мембранами, мембрана МДК-3 характеризуется наименьшим фактором разделения фенол/вода. Стоит также отметить, что поток фенола через полученные в работе мембраны не сильно отличается от их коммерческого аналога.

Фактор разделения является одним из ключевых параметров, определяющих эффективность мембраны. Он показывает, насколько предпочтительно мембрана пропускает фенол по сравнению с водой. Наиболее высокие значения фактора разделения наблюдались для мембран М-ПГекМС (10.81) и М-ПГепМС (10.65). Данные результаты подтверждают высокую эффективность полученных в рамках работы мембран, что делает их наиболее подходящими для задач первапорационного концентрирования фенола.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2024-646 от 12.07.2024.

Литература

1. Kujawski W., Warszawski A., Ratajczak W., Porębski T., Capała W., Ostrowska I. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques // *Desalination*. 2004. V. 163. P. 287—296. DOI: [10.1016/S0011-9164\(04\)90202-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90202-0)
2. Kujawski W., Warszawski A., Ratajczak W., Porębski T., Capała W., Ostrowska I. Application of pervaporation and adsorption to the phenol removal from wastewater //

- Separation and Purification Technology*. 2004. V. 40(2). P. 123—132. DOI: [10.1016/j.seppur.2004.01.013](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.01.013)
3. Sang C. et al. *Green Energy & Environment*. 2025.
4. Bakhshi A., Toraj M., Abdolreza A. Pervaporation separation of binary and ternary mixtures with polydimethylsiloxane membranes // *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. V. 107(3). P. 1777—1782. DOI: [10.1002/app.25260](https://doi.org/10.1002/app.25260)
5. Brunetti A., Zito P.F., Borisov I., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A., Barbieri G. CO₂ Separation from humidified ternary gas mixtures using a polydecylmethylsiloxane composite membrane // *Fuel Processing Technology*. 2020. V. 210. P. 106550. DOI: [10.1016/J.FUPROC.2020.106550](https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106550)
6. Anokhina T.S., Yushkin A.A., Budd P.M., Volkov A.V. Application of PIM-1 for solvent swing adsorption and solvent recovery by nanofiltration // *Separation and Purification Technology*. 2015. V. 156. Part 2. P. 683—690. DOI: [10.1016/j.seppur.2015.10.066](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.10.066)
7. Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Голубев Г.С., Волков В.В., Борисов И.Л. Полигептилметилсилоксан — новый материал для первопорационного выделения оксигенатов из воды // *Мембраны и мембранные технологии*, 2018. Т. 8(5). С. 334—342. DOI: [10.1134/S2218117218050036](https://doi.org/10.1134/S2218117218050036)
8. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V. Silicone rubbers with alkyl side groups for C₃₊ hydrocarbon separation // *Reactive and Functional Polymers*. 2019. V. 134. P. 156—165. DOI: [10.1016/j.reactfunctpolym.2018.11.013](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.11.013)
9. Sheima Y., Yuts, Y., Frauenrath, H., Opris, D.M. Polysiloxanes modified with different types and contents of polar groups: synthesis, structure, and thermal and dielectric properties // *Macromolecules*. 2021. V. 54(12). P. 5737–5749. DOI: [10.1021/acs.macromol.1c00362](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00362)

**ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ TS-1 ИЗ
АМОРФНЫХ ПРЕКУРСОРОВ**
Бикбаева В.Р., Вакулин Е.В., Григорьева Н.Г.
**SYNTHESIS OF CRYSTALLINE TITANOSILICATES TS-1 FROM AMORPHOUS
PRECURSORS**

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа
E-mail: vrbikbaeva@mail.ru

Титаносиликаты — востребованная категория катализаторов для процессов окисления пропилена и гидроксирования фенола. Кроме того, данные каталитические системы подходят для окисления широкого ряда олефинов [1], окислительного десульфирования [2], процессов конденсации.

Кристаллические титаносиликаты со структурой MFI обычно получают гидротермальным и «dry-gel» методами. Использование аморфных титаносиликатов в качестве прекурсоров — малораспространённый подход при получении подобных материалов.

Цель данного исследования — разработка способа получения высоко кристаллических титаносиликатов TS-1 с созданием активных центров различной природы в процессе гидротермальной кристаллизации аморфных мезопористых титаносиликатов.

Синтезированные в работе образцы получали гидротермальной кристаллизацией аморфных пористых титаносиликатов (соотношение $\text{Si/Ti} = 40$), приготовленных по методу, описанному в работе [3]. Полученные образцы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, СЭМ, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, УФ-вид ДО спектроскопии.

Полученные кристаллические образцы отличались от «классических» титаносиликатов TS-1 сферической агрегацией кристаллитов. Наиболее однородные кристаллиты получаются при использовании прекурсора, состаренного при 60°C. Размер отдельных сфер составляет от 1 до 8 микрон (рис. 1). Образцы характеризуются преимущественно микропористой структурой с низким содержанием макропор. Площадь поверхности по методу БЭТ около 400 см³/г. Титан встроен в структуру преимущественно в тетраэдрической и гексаэдрической координации.

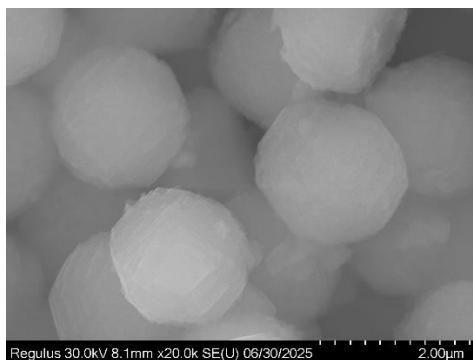


Рис. 1. Фотография СЭМ полученного образца титаносиликата TS-1, синтезированного из аморфного прекурсора

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 24-73-00169.

Литература

1. Wang B., Guo Y., Zhu J., Ma J., Qin Q. A review on titanosilicate-1 (TS-1) catalysts: Research progress of regulating titanium species // *Coordination Chemistry Reviews*. 2023. V. 476. ID 214931. DOI: [10.1016/j.ccr.2022.214931](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214931)
2. Wroblewska A. Water as the solvent for the process of phenol hydroxylation over the Ti-MWW catalysts // *Reaction Kinetics, Mechanisms Catalysis*. 2013. V. 108. № 2. P. 491—505. DOI: [10.1007/s11144-012-0517-2](https://doi.org/10.1007/s11144-012-0517-2)
3. Bikbaeva V.R., Artem'eva A.S., Bubenov S.V., Nikiforov A.I., Kirsanov V.Y., Serebrennikov D.V., Korzhova L.F., Karchevsky S.G., Khalilov L.M., Kutepov B.I., Grigoreva N.G. Tailoring of the properties of amorphous mesoporous titanosilicates active in acetone condensation // *Gels*. 2024. V. 10. P. 732—747. DOI: [10.3390/gels10110732](https://doi.org/10.3390/gels10110732)

**АЛКИЛИРОВАНИЕ О-КСИЛОЛА В СРЕДЕ СИНТЕЗ-ГАЗА В
ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО MoS₂
Бойко М.Ю., Князева М.И., Максимов А.Л.
ALKYLATION OF O-XYLENE IN SYNTHESIS GAS IN THE PRESENCE OF
HIGHLY DISPERSED MOS₂**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: boyko@ips.ac.ru

Рост мирового спроса на энергоносители в сочетании с ограниченностью ископаемых ресурсов и экологическими рисками, связанными с выбросами парниковых газов, стимулирует разработку альтернативных путей получения компонентов топлив, особенно для авиации [1, 2]. Современные авиационные топлива представляют собой смеси C₈–C₁₅ углеводородов, включающих парафины, изопарафины, ароматические соединения и нафтены. Традиционно их получают методом нефтепереработки, однако растущие требования к экологичности и качеству топлива, а также стремление к углеродной нейтральности требуют разработки новых подходов к синтезу углеводородов из возобновляемых источников. Помимо традиционных процессов переработки нефти, существуют другие источники получения компонентов авиационного топлива: нефтеносные пески, горючие сланцы, сверхтяжёлая нефть, растительные масла или животные жиры [3].

Одним из перспективных направлений является использование синтез-газа, получаемого из биомассы, природного газа, угля или CO₂. При этом особый интерес представляет получение ароматических компонентов, селективность образования которых в процессе Фишера-Тропша низка. В качестве подхода к решению данной задачи рассматривается одностадийное алкилирование ароматических соединений с использованием синтез-газа (CO и H₂), что позволяет получать фракции ароматических углеводородов, подходящих для использования в составе авиационного топлива [4].

В рамках работы был использован подход к формированию катализатора непосредственно в реакционной среде. В качестве среды для формирования катализатора и в качестве дисперсионной среды был выбран о-ксилол. Сульфид молибдена формировали *in situ* в реакторе периодического действия из карбонила молибдена и элементарной серы в атмосфере синтез-газа (CO:H₂= 1:2, об.). Реакции проводили при температуре 275—350°C, давлении 35—65 атм и продолжительности 1—10 ч. Установлено, что основными жидкими продуктами являются алкилароматические соединения и продукты их гидрирования, соответствующие по составу компонентам моторного и авиационного топлива (рис. 1).

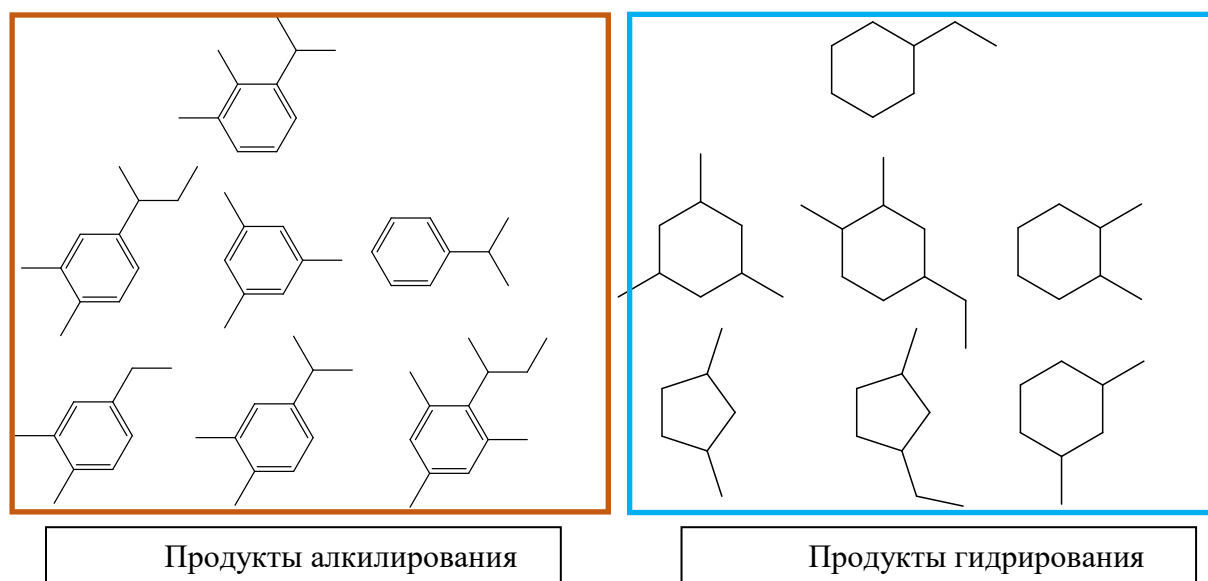


Рис. 1. Качественный состав жидких продуктов превращения.

Установлено, что оптимальная температура проведения процесса составляет 325°C, увеличение времени приводит к росту как степени превращения монооксида углерода, так и конверсии о-ксилола. Согласно результатам (рис. 3), при температуре 325 °C наблюдается стабильный рост конверсии CO, достигающий 64% за 10 ч, а доля CO, которая пошла на образование жидких продуктов достигает 92%. Анализ состава продуктов (рис. 2) показал, что с увеличением времени реакции повышается доля жидких продуктов (преимущественно продуктов алкилирования и гидрирования), а также селективность по ним. За 10 ч селективность образования жидких продуктов достигает 73%, при этом доля углеводородных газов снижается. Это указывает на преимущественное направление протекания процесса в сторону образования жидких ароматических продуктов алкилирования, что делает исследуемую систему перспективной для получения компонентов альтернативных топлив.

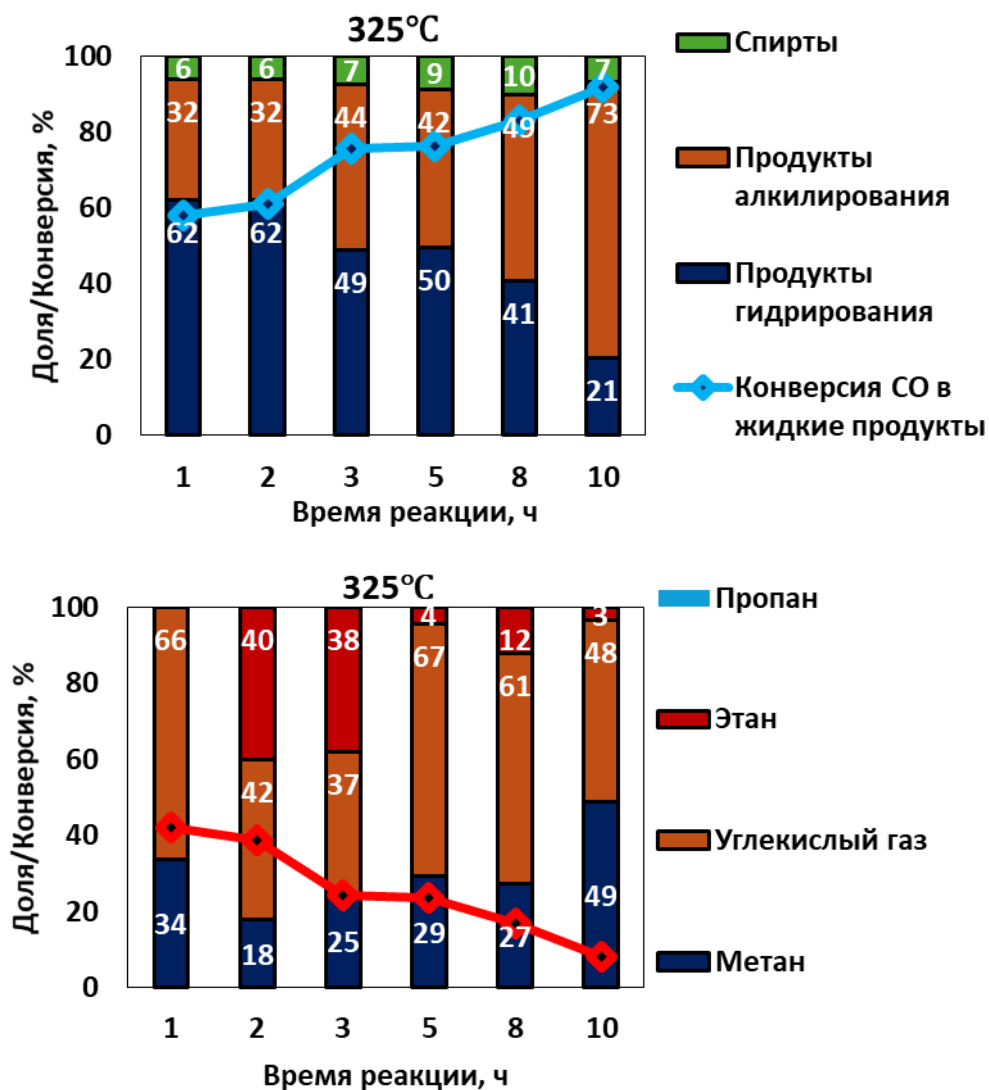


Рис. 2. Состав жидких и газообразных продуктов, а также селективность их образования. Условия реакции: *o*-ксилол/ Mo = 300:1, 0.15 ммоль $\text{Mo}(\text{CO})_6$ — прекурсор, 0.625 ммоль S(эл.), $p(\text{газов}) = 35$ атм, $T = 325^\circ\text{C}$, $\tau = 1\text{—}10$ ч, $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$ об.

Таблица 1. Параметры спектров РФЭС для катализатора *in situ*- MoS_2 .

Катализатор	Параметр	Mo^{4+}	Mo^{5+}
<i>in situ</i> - MoS_2	Энергия связывания, эВ	Mo 3d _{5/2} 227.9	Mo 3d _{5/2} 228.7
		Mo 3d _{3/2} 231.0	Mo 3d _{3/2} 231.9
	Содержание, %	80.2%	19.8%

Для получения информации о химическом состоянии молибдена, формируемый *in situ*- MoS_2 был исследован методом РФЭС (табл. 1). Согласно полученным данным, молибден на поверхности катализатора присутствует преимущественно в виде сульфида

(MoS₂), содержание которого составляет 80.2%. Присутствие оксидной формы молибдена (Mo⁵⁺) с содержанием 19.8%, вероятнее всего, связано с окислением молибдена кислородом воздуха.

Полученные результаты могут стать основой для дальнейшего развития подходов к катализируемому превращению синтез-газа в жидкие углеводороды ароматического и нафтенного ряда.

Работа выполнена за счет средств государственного задания ИХХС РАН.

Литература

1. Liang B., Zhu Q., Wang Z., Fan X., Yu X., Cui Y., Zhang C., Wei F. thermodynamic insights into sustainable aviation fuel synthesis via CO/CO₂ hydrogenation // *Catalysts*. 2023. V. 13(11). P. 1396. DOI: [10.3390/catal13111396](https://doi.org/10.3390/catal13111396)
2. Mäki-Arvela P, Aho A, Simakova I and Yu. Murzin D Sustainable aviation fuel from syngas through higher alcohols // *ChemCatChem*. 2022. 14(23). e202201005. DOI: [10.1002/cctc.202201005](https://doi.org/10.1002/cctc.202201005)
3. Wu Y., Guo S., Wang J., Xu J., Ding M. Production of jet fuel range aromatics by alkylation of benzene with olefins over bifunctional Ga/ZSM-5 catalyst // *ChemSusChem*. 2024. 18(2). e202401279. DOI: [10.1002/cssc.202401279](https://doi.org/10.1002/cssc.202401279)
4. Yang F., Fang Y., Liu X., Liu X., Muir D., MacLennan A., Zhu X. One-step alkylation of benzene with syngas over non-noble catalysts mixed with modified HZSM-5 // *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2019. V. 58. P. 13879—13888. DOI: [10.1021/acs.iecr.9b02156](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02156)

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИЕРАРХИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ В РЕАКЦИИ
БЕЗВОДОРОДНОГО ПОЛУЧЕНИЯ АНИЛИНА**

Бубеннов С.В., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.

**MODIFIED HIERARCHICAL ZEOLITES IN THE REACTION OF
HYDROGEN-FREE ANILINE PRODUCTION**

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа

E-mail: ngg-ink@mail.ru

Анилин и его производные — важные азотсодержащие соединения, используемые в производстве пенополиуретанов, ускорителей вулканизации и замедлителей старения резин, важнейших интермедиатов для синтеза капролактама, фармацевтических препаратов сельскохозяйственных химикатов, антиоксидантов и иных продуктов тонкой органической химии [1].

В промышленности анилин получают гидрированием нитробензола в газовой фазе на Cu/SiO₂ (Ni/SiO₂), при 200—400°C [2]. Несмотря на достаточно высокие значения конверсии (97—98%) и селективности (97—98%), газофазный процесс является энергозатратным. Кроме того, нитробензол и H₂ могут вызвать взрывы, а анилин токсичен, что ухудшает последствия аварии в случае взрыва реактора.

Новым подходом к восстановлению нитроароматических соединений в целевые N-гетероциклические соединения, которое протекает с высокой атомной эффективностью в одну стадию [2, 3] является метод акцепторного дегидрирования, в котором не требуется восстанавливающий агент, а нужен химический источник водорода.

Цеолитные катализаторы в данной реакции практически не изучены. В связи с указанным целью данной работы было исследование каталитических свойств модифицированных металлами цеолитов FAU (Na-X и Na-Y) с различной пористой структурой в синтезе анилина из нитробензола с использованием 2-пропанола в качестве донора водорода.

Использовали цеолиты Na-X и Na-Y (высокодисперсные с микропористой структурой) и Na-X_h и Na-Y_h (гранулированные с микро/мезо/макропористой структурой), синтезированные согласно [4, 5]. Образец CuO/Na-X_h получали пропиткой исходного цеолита Na-X_h раствором нитрата меди, затем его подвергали термообработке при 550±5°C в течение 4 ч. Расчетное содержание металла составило 4.7%. Образец K-Na-X_h получали ионным обменом в растворе KNO₃, расчетное содержание металла 2%. На основе цеолита H-Y_h после ультрастабилизации перегретым паром (650°C) получали

образец USY_h. Синтезированные образцы охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов.

Реакцию нитробензола с 2-пропанолом проводили в автоклаве при 200—300°C, соотношение нитробензола к спирту = 1:16, количество катализатора 10—40 мас.%, время реакции 6 ч.

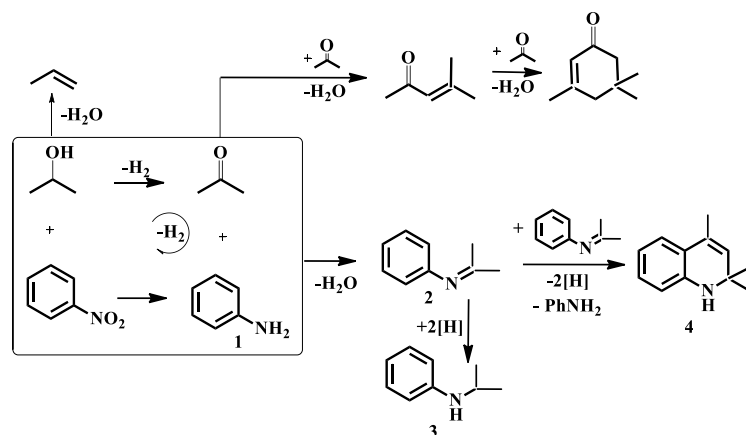


Рис. 1. Взаимодействие нитробензола и изопропанола в присутствии цеолитов FAU.

Установлено, что реакция идет с образованием преимущественно анилина. Среди других продуктов реакции идентифицированы N-метилэтиланилин, N-метилэтилиденанилин, дигидрохинолины и продукты гомо- и соконденсации ацетона.

Конверсия нитробензола уменьшается в ряду H-Y_h (85%) > USY_h (74%) > CuO/Na-X_h (71%) > Na-X_h (56%) > Na-Y_h (49%) > Na-Y (45%) > Na-X (39%) (280C, нитробензол: спирт = 1:16 моль/моль, 10 мас.% катализатора, 5ч). Полученные результаты свидетельствуют, что каталитические системы на основе цеолитов с иерархической (микро/мезо/макро или микро-мезо) пористостью более активны, чем микропористые цеолиты.

Модифицирование катионами K⁺ (образец K-Na-X_h) приводит к снижению количества кислотных центров и появлению основных центров, в результате чего понижается селективность образования анилина и усиливаются побочные реакции гомоконденсации ацетона, образующегося из пропанола. При этом выход побочных продуктов (преимущественно оксида мезитила и изофорона) максимален — 19%. Промотированный оксидом меди цеолит CuO/NaX_h характеризуется присутствием максимального количества «слабых» и «средних» кислотных центров и демонстрирует наиболее высокую активность и селективность в реакции восстановления нитробензола в анилин. Наиболее высокий выход анилина получали на CuO/NaX_h (более 70%) при

практически полной конверсии нитробензола. Минимальные выходы анилина наблюдали на микропористых цеолитах NaX и NaY (37 и 36%, соответственно).

На примере наиболее эффективного катализатора CuO/NaXh изучено влияние реакционных параметров на конверсию нитробензола и выход анилина, найдены условия синтеза анилина с максимальным выходом 94%: 300°C, 20 мас.% катализатора, нитробензол: спирт = 1:16 моль/моль, 5 ч.

Таким образом, определены наиболее активные и селективные катализаторы в реакции восстановления нитробензола в анилин без H₂ и определены условия для получения анилина с максимальным выходом.

Работа выполнена в рамках гос. задания ИНК УФИЦ РАН (тема № FMRS-2025-0035).

Литература

1. Travis S., Rappoport Z. The Chemistry of Anilines. Wiley, UK, 2007. 715 p.
2. Wang Ch., Li J., Zhang F., Zhao Y., Xiao T. Heterogeneous synergistic catalysts enable efficient catalytic transfer hydrogenation of nitro compounds via in-situ provided hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. V. 51. Part C. № 2. P. 1286—1305. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2023.11.076](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.076)
3. Sharma D., Choudhary P., Mittal P., Kumar S., Gouda A., Krishnan V. Nanoarchitectonics of non-noble-metal-based heterogeneous catalysts for transfer hydrogenation reactions: detailed insights on different hydrogen sources // *ACS Catalysis*. 2024. V. 14(6). P. 4211—4248. DOI: [10.1021/acscatal.3c05844](https://doi.org/10.1021/acscatal.3c05844)
4. Grigorieva N.G., Travkina O.S., Bubennov S.V., Filippova N.A., Artemyeva A.S., Bayburtli A.V., Kuvatova R.Z., Kutepov B.I. Possibilities of microporous and hierarchical MFI zeolites in the synthesis of nitrogen heterocyclic compounds // *Kinetics and Catalysis*. 2022. V. 63(6). P. 781—792. DOI: [10.1134/s0023158422060052](https://doi.org/10.1134/s0023158422060052)
5. Патент 2404122 (PФ).

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ СМЕСИ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА
НА КАТАЛИЗАТОРЕ HZSM-5/AL₂O₃**

**Давыдов И.А., Магомедова М.В., Остроумова В.А., Галанова Е.Г.,
Старожицкая А.В.**

**ETHYLENE-PROPYLENE OLIGOMERIZATION
ON THE CATALYST HZSM-5/AL₂O₃**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: davidov.i.a@ips.ac.ru

Олигомеризация низших олефинов (этилена, пропилена) — ключевой процесс получения линейных α -олефинов для производства топлива, ПАВ и присадок. В последние годы усилился интерес к олигомеризации в контексте синтеза устойчивого авиационного топлива, особенно с учётом развития МТО-процессов. Промышленные технологии на основе гомогенных катализаторов сопряжены с трудностями выделения и регенерации катализатора, поэтому возникает интерес к разработке гетерогенных систем на основе цеолитов, проявляющих активность в реакциях олигомеризации благодаря кислотным центрам Брёнстеда.

Целью настоящего исследования являлась оценка активности катализатора HZSM-5/Al₂O₃ и селективности образования продуктов в реакции олигомеризации смеси этилена и пропилена при варьировании состава среды (N₂, H₂), температуры (250—340°C) и давления (10—20 атм).

Катализатор HZSM-5/Al₂O₃ получен на основе промышленного цеолита ИК-17-1 (Новосибирский завод химконцентратов, г. Новосибирск), соотношение HZSM-5/Al₂O₃ составляет 70/30.

Экспериментальные исследования проводили в проточном режиме в реакторе с внутренним диаметром 16 мм при загрузке катализатора 0.5—1.0 г (фракция 0.4—0.6 мм). Концентрации этилена и пропилена в смеси составляли 5 об.%, остальное сопутствующий газ — N₂ (90 об.%) или H₂ (88 об.%).

Показано, что использование H₂ в качестве сопутствующего газа позволяет значительно увеличить конверсию низших олефинов и стабильность работы катализатора. Например, при 300°C, 20 атм и времени контакта 1.1 ч*г(кат)/г(С) в среде азота наблюдается быстрая дезактивация катализатора: конверсия этилена и пропилена соответственно с 90 и 30% за 3.5 ч работы опускается до 10—20%. При этом в среде водорода конверсия этилена и пропилена сохраняется 100% в течении всего исследования (рис. 1А).

С увеличением времени работы катализатора изменяется селективность образования продуктов в разных средах по-разному. В среде N₂ селективность

образования этана и пропана растет, селективность образования целевых продуктов C_{5+} падает, а в среде H_2 с точностью наоборот: с течением времени растет селективность образования C_{5+} и достигает 40% через 5 ч работы катализатора.

В присутствии в реакционной системе водорода селективность образования легких алканов составляет 60—80 мас.%, что существенно выше, чем в среде азота 10-50 мас.%. Но поскольку катализатор не содержит гидрирующих центров, можно предположить, что алканы образуются только за счет реакции переноса водорода внутри углеводородного бассейна. Водород сопутствующего газа не восстанавливает олефины, а лишь препятствует дезактивации кислотных центров катализатора. Одним из косвенных подтверждений этому является групповой состав образующегося жидкого продукта, который остается постоянным как в среде азота, так и в среде H_2 . (рис. 1Б)

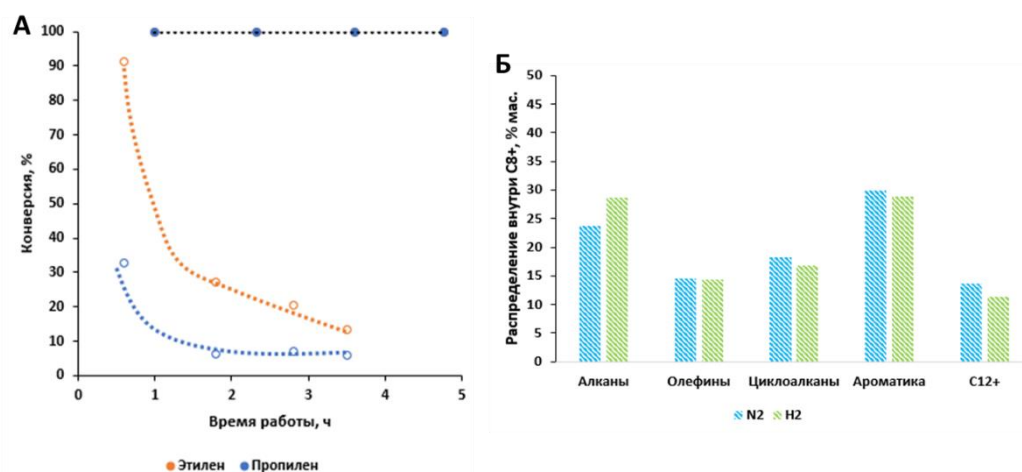


Рис. 1А. Зависимость конверсии этилена и пропилена от времени работы катализатора в среде N_2 (пустой маркер) и H_2 (закрашенный маркер); Б. Распределение групп углеводородов внутри жидкого продукта в зависимости от состава среды и времени контакта через 2 ч работы катализатора; 20 атм, 300°C, 1.1 ч*г(кат)/г(С).

Увеличение давления с 10 до 20 атм приводит к увеличению конверсии этилена с 55 до 98%, и конверсии пропилена с 90 до 98% после 4 ч работы катализатора в токе H_2 , время контакта 0.5 ч*г(кат)/г(С). Изменение состава продуктов представлено на рис. 2: при увеличении давления увеличивается выход этана, пропана и жидких углеводородов C_{8+} , при этом снижается выход алкенов C_4-C_5 и углеводородов C_6-C_7 . Жидкие углеводороды представлены в основном алканами C_8-C_9 и ароматическими соединениями C_9-C_{10} . Значительного влияния давления на состав жидкого продукта не отмечено.

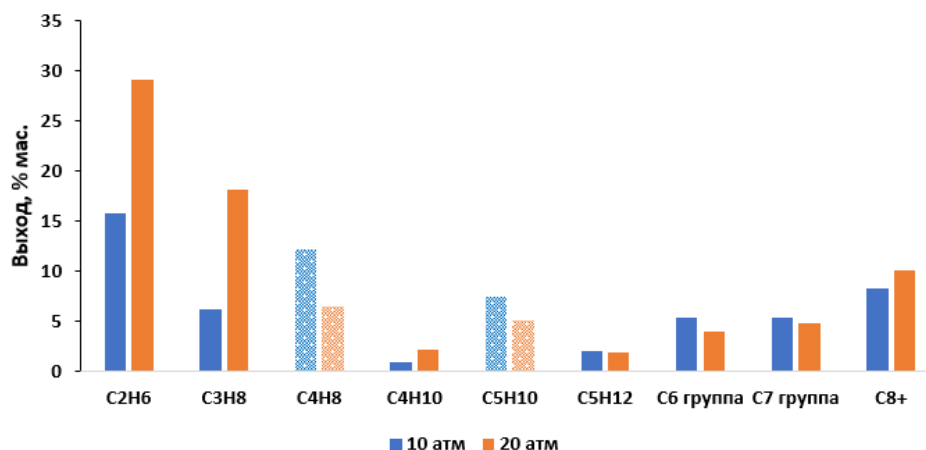


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов от давления. 300°C, 0.5 ч*г(кат)/г(С), время работы катализатора 4 ч, среда Н₂.

Оценку влияния температуры на активность катализатора и селективность образования продуктов проводили при давлении 20 атм и времени контакта 2.3 ч*г(кат)/г(С). При увеличенном времени контакта на выходе из реактора наблюдаются алканы С₂-С₇, продукты вторичных реакций — крекинга. При этом жидких углеводородов не образовывалось. Как и ожидалось, конверсия сырья увеличивается с ростом температуры и достигает значения 100% при температуре 300°C. Как видно на рис. 3, с ростом температуры возрастает выход алканов С₄-С₇, одновременно с этим в образовавшемся продукте растет доля легких алканов С₄-С₅, что еще раз подтверждает, что образование легких алканов — результат вторичных реакций. Кроме того, с ростом температуры растет выход гептанов, а выход гексанов остается постоянным, из чего можно предположить, что при высоких температурах скорость реакции взаимодействия пропилена с бутеном выше скорости реакции олигомеризации пропилена.

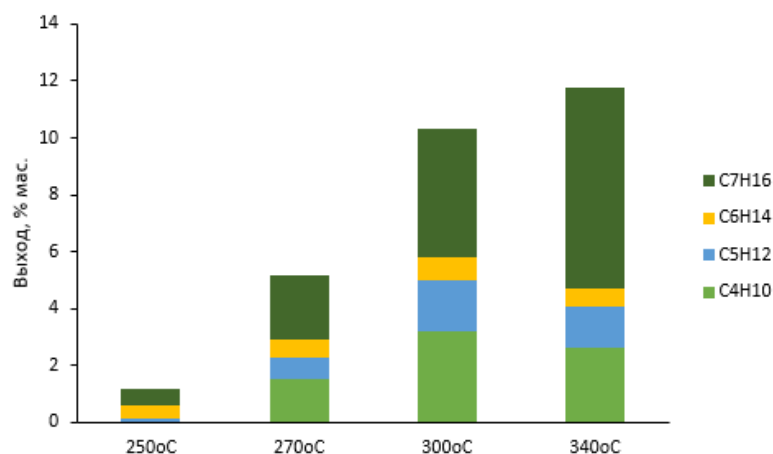


Рис. 3. Выход алканов С₄-С₇. 20 атм, время работы катализатора 4 ч, среда Н₂.

Таким образом, подбор оптимальных параметров процесса (температурный режим, давление, состав реакционной среды) позволяет целенаправленно управлять выходом целевых продуктов и поддерживать стабильную работу немодифицированного цеолитного катализатора HZSM-5/Al₂O₃. Кроме того, полученные результаты позволяют сделать выводы о возможных преобладающих реакциях в зависимости от условий процесса.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 24-13-00242.

ГИДРИРОВАНИЕ 5-АЦИЛ-1,3-ДИОКСАНОВ КАК НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРТОВ И ИХ АНТИКОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ

Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Султанова Р.М., Злотский С.С.

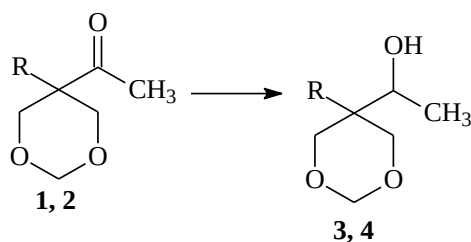
HYDROGENATION OF 5-ACYL-1,3-DIOXANES AS A NEW METHOD OF PRODUCING CYCLIC ALCOHOLS AND THEIR ANTICORROSIVE ACTIVITY

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

E-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Замещенные линейные и циклические ацетали широко используются в нефтехимических процессах и проявляют антикоррозионные, биоцидные, оксигенатные и антидетонационные свойства [1—3].

В рамках продолжения работ в области гидрирования циклических соединений [4], нами предложено гидрирование производных 1,3-диоксанов в присутствии NiMo катализатора (оксиды никеля и молибдена, нанесенные на цеолит) с целью синтеза циклических спиртов – перспективных веществ, обладающих различной активностью.

R= Pr (1, 3), *i*-Pr (3, 4)

Гидрирование кетонов **1**, **2** проводилось при температуре 200°C, мольном соотношении олефин : водород = 1:6 и при продолжительности реакции 30 мин. При этом выход ацеталей **3**, **4** достигал 95%.

Соединения **3**, **4** по известной методике [4] были изучены в качестве реагентов, способных проявлять в кислой среде антикоррозионные свойства. Максимальный защитный эффект достигался в случае использования соединения **4** (65%), а минимальную эффективность против кислотной коррозии показало вещество **3** (52%). Вероятно, полученный результат связан с разной степенью адсорбции синтезированных веществ на поверхности металла. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследуемые вещества обладают защитной способностью и являются перспективными добавками к ингибиторам коррозии.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России в сфере научной деятельности FEUR20230006 «Разработка и создание малотоннажных продуктов и реагентов (ингибиторы коррозии и солеотложения, антиоксиданты, биоциды,

присадки и др.) для процессов нефтегазохимии и очистки водных сред от загрязнений, замещающих импортные вещества и материалы. Теоретические и экспериментальные подходы».

Литература

1. 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. DOI: [10.21285/22227-2925-2018-8-1-19-34](https://doi.org/10.21285/22227-2925-2018-8-1-19-34)
2. Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskii S.S. Gem-dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes: Synthesis based on petroleum products and use in low-tonnage chemistry // *Reviews and Advances in Chemistry*. 2023. V. 13. P. 15—27. DOI: [10.1134/S263482762300150](https://doi.org/10.1134/S263482762300150)
3. Sultanova R.M., Borisova Yu.G., Khusnutdinova N.S., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. 1,3-dioxacyclanes: synthesis based on petrochemical, chemical transformations, and applications // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. V. 72(10). P. 2297—2318. DOI: [10.1007/s11172-023-4027-3](https://doi.org/10.1007/s11172-023-4027-3)
4. Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Даминев Р.Р., Давлетшин А.Р., Злотский С.С. Гетерогенно-каталитическое восстановление замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов // *Тонкие химические технологии*. 2022. Т. 17(3). С. 201—209. DOI: [10.32362/2410-6593-2022-17-3-201-209](https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-201-209)

АКТИВНОСТЬ MgO-Pd КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ

Крючков М.Д., Куликов Л.А., Караханов Э.А.

ACTIVITY OF MGO-PD CATALYSTS IN THE REACTION OF TOLUENE ALKYLATION WITH DIMETHYL CARBONATE

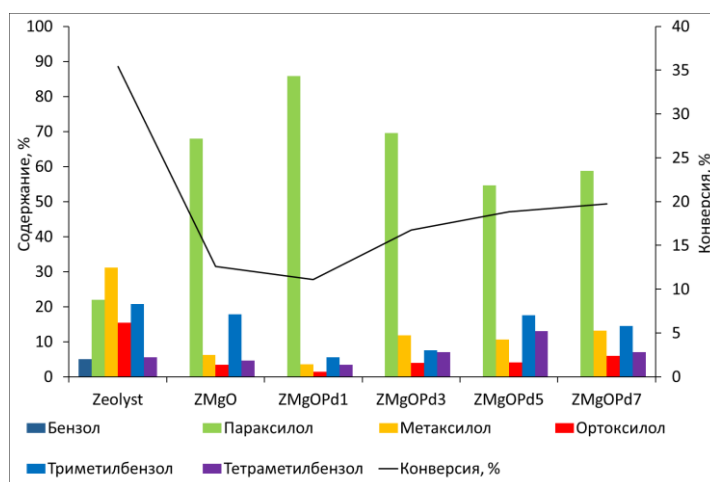
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: mixail.kryuchkov.97@mail.ru

Пара-ксилол — один из важнейших продуктов нефтехимического синтеза, применяемый в качестве сырья при производстве терефталевой кислоты и полимеров на ее основе. Промышленный способ его получения основан на адсорбционном разделении изомеров ксилола и этилбензола, выделяемых из продуктов каталитического риформинга нефти [1]. Интерес вызывают альтернативные способы получения *n*-ксилола, основанные на его химическом синтезе из толуола, бензола и изомеров ксилолов.

Одним из таких процессов является алкилирование толуола оксигенатами в присутствии катализаторов на основе таких цеолитов, как ZSM-5 и MCM-22 [2, 3]. Для повышения селективности катализаторов к получению пара-ксилола, проводят пассивацию внешней поверхности кристаллов цеолитов, модификацией модификацией MgO, La₂O₃, SiO₂, P₂O₅ [4].

В рамках данной работы были изучены закономерности протекания реакции алкилирования толуола диметилкарбонатом в присутствии серии катализаторов на основе цеолита ZSM-5, модифицированного 10 мас.% MgO и 1, 3, 5 и 7 мас.% Pd. Полученные катализаторы были исследованы методами РФА, РФЛА, низкотемпературной сорбцией-десорбцией азота и термопрограммируемой десорбции аммиака.



Иммобилизация MgO на цеолите ZSM-5 позволяет получить катализаторы алкилирования толуола диметилкарбонатом, в присутствии которых наблюдается увеличение селективности образования *пара*-ксилола с 21 до 69% по сравнению с немодифицированным цеолитом. Установлено, что наибольшая селективность образования *пара*-ксилола наблюдается в присутствии катализатора с 10% MgO и 1% Pd и составляет 86%. Установлено, что с повышением содержания палладия в катализаторе селективность образования *пара*-ксилола снижается, что может быть вызвано наличием фаз палладия в материале. Установленные закономерности могут лечь в основу дальнейших исследований по разработке катализаторов алкилирования толуола диметилкарбонатом.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Литература

1. Shi Q., Gonçalves J. C., Ferreira A. F. P., Rodrigues A. E. A review of advances in production and separation of xylene isomers // *Chemical Engineering and Processing*. 2021. V. 169. ID 108603. DOI: [10.1016/j.cep.2021.108603](https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108603)
2. Wang Y., Xu S., He X., Yang F., Zhu X. Regulating the acid sites and framework aluminum siting in MCM-22 zeolite to enhance its performance in alkylation of benzene with methanol // *Microporous Mesoporous Materials*. 2022. V. 332. ID. 111677. DOI: [10.1016/j.micromeso.2021.111677](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111677)
3. Ahn J. H., Kolvenbach R., Gutiérrez O. Y., Al-Khattaf S. S., Jentys A., Lercher J. A. Tailoring p-xylene selectivity in toluene methylation on medium pore-size zeolites // *Microporous Mesoporous Materials*. 2015. V. 210. P. 52—59. DOI: [10.1016/j.micromeso.2015.02.018](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.018)
4. Yan B., Wu J., Li X., Liu N., Ma Q., Xue B. Selective synthesis of para-xylene in the alkylation of toluene via regulation of MgO location in Co-modification over HZSM-5 // *Catalysis Letters*. 2024. V. 154. № 6. P. 2752—2760. DOI: [10.1007/s10562-023-04536-3](https://doi.org/10.1007/s10562-023-04536-3)

**ВЛИЯНИЕ РАЗМОЛА ЦЕОЛИТА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ В
КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА**

Кузнецов П.С., Малявин В.В., Дементьева К.И.

**THE EFFECT OF ZEOLITE MILLING ON THE CATALYTIC ACTIVITY IN
CRACKING OF VACUUM GAS OIL**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: pkuznetsov@ips.ac.ru

Сегодня основным направлением развития нефтепереработки является увеличение глубины переработки сырья, что позволяет повысить эффективность использования нефти, снизить углеродный след и вовлекать в переработку тяжелые нефти, доля которых в мировых запасах растет, а также биосырье и высокомолекулярные отходы. Каталитический крекинг играет ключевую роль в этом процессе, однако использование тяжелых остатков приводит к дезактивации катализатора из-за коксообразования, блокировки пор и накопления металлов. В сумме эти факторы снижают конверсию и селективность процесса, что компенсируется повышенным расходом катализатора. Решением проблемы может стать уменьшение размера частиц цеолита до десятков-сотен нанометров, что снижает диффузионные ограничения и увеличивает доступность кислотных центров на поверхности цеолита и позволяет повысить активность, устойчивость к дезактивации и продолжительность эксплуатации цеолитных катализаторов [1].

Наиболее перспективным подходом по получению наноцеолитов является механический размол (МР). Исследования показали, что кратковременный МР (<30 мин) может повысить активность цеолитов в конверсии модельных соединений [2], однако работ по исследованию реального промышленного сырья на наноцеолитах, полученных МР, отсутствуют. Поэтому в данной работе исследовали активность наноцеолита типа Y (CBV-760) в крекинге вакуумного дистиллята (ВД), а также оптимизацию условий МР и его влияние на основные каталитические характеристики.

Определение влияния параметров МР — время размола (ВР) и скорость оборотов мешалки (СО) — на размер частиц и степень кристалличности цеолита проводили с использованием двухфакторного центрального композиционного ротatableльного плана (ЦКРП). При фиксированных параметрах (мелющие шары 1 мм, 10% цеолита по объему). Установлено, что наибольший вклад в снижение кристалличности и размера частиц вносит ВР, чем СО. В случае увеличения ВР и СО кристалличность снижается монотонно, в то время как размер частиц после 200 мин начинает возрастать, что свидетельствует о протекании агрегации частиц. На основании

анализа регрессионных зависимостей были выбраны условия МР, позволяющие получить оптимальное соотношение размера частиц и их кристалличности — СО менее 800 об/мин и ВР до 30 мин.

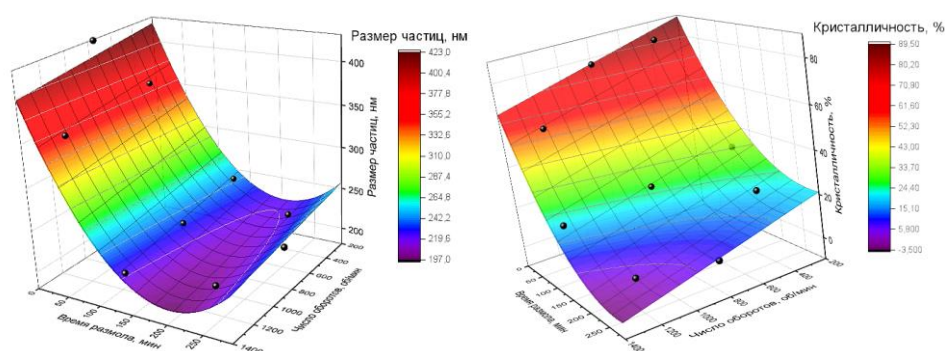


Рис. 1. Поверхность отклика размера частиц (слева) и степени кристалличности (справа) цеолита CBV-760 от времени размола и скорости оборота мешалки.

Для оценки активности МР цеолитов и их характеристик были синтезированы образцы — 15, 60 и 240 мин, при фиксированной СО 600 об/мин. Микроактивность цеолитов в каталитическом крекинге оценивали согласно ASTM D 5154, в качестве сырья использовали ВД. Предварительно перед тестом цеолиты подвергались паростабилизации согласно ASTM D 4463. Анализ жидких и газообразных продуктов проводили с использованием газовой хроматографии по ASTM D 2887 и UOP 539, соответственно.

Исследование характеристики цеолита до и после МР показали, что размер частиц удалось снизить до 397 нм при кристалличности 75.9%, прирост общей кислотности после 15 мин МР составил ~10% относительно исходного образца. В случае площади поверхности с увеличением ВР идет ее падение с 923 до 277 м²/г, что связано с аморфизацией образца. Такая же тенденция характерна и для объема микропор. Показано, что в ходе размола объемная доля мезопор увеличивается с 39% до 77% для исходного и ВР 240 мин образцов, соответственно.

Исследование каталитической активности цеолитов показало, что она снижается в ряду: 15 мин > исходный > 60 мин > 240 мин. Наиболее активный образец характеризуется конверсией сырья 69%, выходом бензиновой фракции ~35%, газа — ~13%. Высокая активность связана повышенным объемом мезопор (0.256 см³/г по сравнению с 210 см³/г для CBV-760), при этом объем микропор отличается исходного цеолита не более, чем на 15%, вероятно, эффект связан с получением лучшего соотношения микро/мезо 47/53%.

Таблица 1. Физико-химические характеристики цеолита CBV-760 исходного и размолотого при различном времени при 600 об/мин

Время размола, мин	Крист, %	Размер частиц, нм	Кислотность, мкмоль NH ₃ /г		S _{БЭТ} , м ² /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	Диаметр пор, нм
			Сильные центры	Слабые центры				
0*	100.0	>1000	134	152	923	0.210	0.336	9.8
15	75.9	397	163	170	812	0.256	0.295	11.1
60	57.7	297	91	119	622	0.412	0.222	19.1
240	22.9	215	91	119	277	0.294	0.086	64.2

*– Исходный цеолит CBV-760 без размола.

Выход газовых продуктов для цеолита после 15 мин МР идет за счет роста выхода ППФ и ББФ — 0.9 и 2.5%, соответственно. При этом распределение продуктов крекинга существенно отличается. Количество образовавшегося этилена практически одинаково для всех образцов, в случае сухого газа его количество уменьшается от исходного цеолита к образцу 240 мин МР.

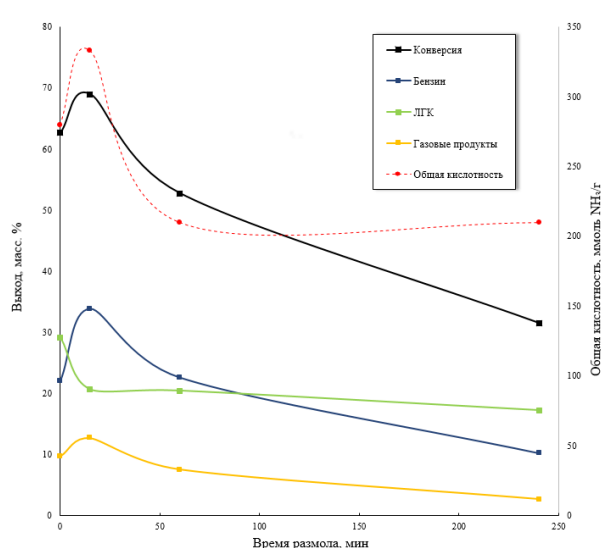


Рис. 2. Характеристики каталитического крекинга ВД на измельченных цеолитах при различном времени измельчения: (а) Выход газообразных продуктов, мас.%; (б) Выход фракции, мас.%; (в) Выход легкого газойля, мас.%; (г) конверсия ВД, мас.%; (е) Общая кислотность цеолитов, мкмоль NH₃/г.

Работа выполнена за счет средств государственного задания ИИХС РАН.

Литература

1. Kuznetsov P.S., Dementiev K.I., Palankoev T.A., Kalmykova D.S., Malyavin V.V., Sagaradze A.D., Maximov A.L. Synthesis of highly active nanozeolites using methods of mechanical milling, recrystallization, and dealumination (A review) // *Petroleum Chemistry*. 2021. V. 61(6). P. 649—662. DOI: [10.1134/S0965544121050182](https://doi.org/10.1134/S0965544121050182)
2. Zielinski P.A., Van Neste A., Akolekar D.B., Kaliaguine S. Effect of highle-energy ball milling on the structural stability, surface and catalytic properties of small-, medium- and large-pore zeolites // *Microporous Materials*. 1995. V. 5(3). P. 123—133. DOI: [10.1016/0927-6513\(95\)00050-J](https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00050-J)

**РАЗРАБОТКА БИОМОРФНОГО УЗЛА ТРУБНОЙ ОБВЯЗКИ С
ПРИМЕНЕНИЕМ НЕИЗВЛЕКАЕМОЙ АРМИРУЮЩЕЙ ОПАЛУБКИ
Лешенко Д.В., Максимов Н.М., Тыщенко В.А., Трофимов Н.В., Федякин А.Г.
DEVELOPMENT OF A BIOMORPHIC PIPING UNIT USING PERMANENT
REINFORCING FORMWORK**

Самарский государственный технический университет, Самара

E-mail: Ld@samgtu.ru

В современной промышленности проектирование технологических узлов ограничено стандартными размерами труб и необходимостью свободного пространства для обслуживания. Это мешает созданию компактных и эффективных конструкций, подобных природным системам с их плавными переходами и плотным переплетением элементов. Современные аддитивные технологии предлагают новые возможности для преодоления этих ограничений. Предлагается печатать на 3D-принтере моноблоки, включающие трубопроводы и арматуру, с последующей заливкой бетоном. Это позволяет, реализуя биоморфные принципы компоновки, преодолеть ограничения стандартных размеров и требований к свободному пространству. Исследование проводилось на примере узла трубной обвязки, состоящего из обратного клапана, вентиля, бобышек и эксцентрического перехода. Были созданы образцы с неизвлекаемой армирующей опалубкой (НАО) из пластика, которые затем заливались торкрет-смесью.

Выдвинуто предположение, что технология обеспечивает простоту монтажа, коррозионную стойкость и легкость утилизации. Она также позволяет создавать заглубленные объекты, повышая их защищенность. Подход открывает новые возможности для оптимизации промышленных процессов.

В настоящее время для проектирования трубопроводной обвязки технологического оборудования в различных отраслях промышленности действуют правила компоновки, базирующиеся на двух основных исходных ограничениях: первое — это стандартизованные сортаменты размеров труб и трубных деталей, второе — необходимость выделения свободного пространства для обслуживания аппаратов, арматуры и трубопроводов. Порой эти ограничения игнорируются и обходятся за счет удорожания и изготовления сложных узлов при конструировании высокотехнологической военной техники. Но в отраслях промышленности, таких как нефтяная, такие затраты не приветствуются. Как известно, природа — лучший конструктор, и в ее конструкциях применяется и плавное изменение диаметров сосудов и их невероятно плотное переплетение, но биоморфные геометрические пропорции внутренних органов и сосудов живых организмов практически невозможно перенести в

область промышленных технологий и повторить если руководствоваться вышеуказанными ограничениями по стандартным размерам и свободному пространству. Но все же с применением аддитивных технологий возможны и такие подходы к приемам компоновки оборудования и трубной обвязки. Так, например, технологический узел может быть отпечатан на 3D принтере как единый моноблок, включающий в себя аппарат, трубную обвязку корпуса запорно-регулирующей арматуры, бобышки для приборов. В виду все еще высокой стоимости филаментов возможно печатать этот моноблок как оборудование, вписанное в неизвлекаемую армирующую опалубку (НАО), заливаемую полимербетоном, в результате чего моноблок будет выполнен из композитного материала.

После моделирования аппарата, описанного в предыдущей статье [1], были рассмотрены модели оборудования в НАО. На следующем этапе был разработан чертеж модели трубной обвязки с применением технологии НАО и биоморфного дизайна и для сравнения такой же узел, но с применением стандартных изделий трубопроводной обвязки (см. рис. 1). Узел трубопроводной обвязки, изготовленный по технологии НАО, является более компактным, с более гладкими стенками из-за примененного материала и более герметичным, т.к. является единым целым элементом, без сварных швов и фланцевых стыков. Как видно на рис. 1, уменьшение линейных габаритов составляет в 2.6 раз по длине и 1.6 раза по высоте. И если рассматривать объем габаритов узла, то его уменьшение составляет приблизительно в 4 раза.

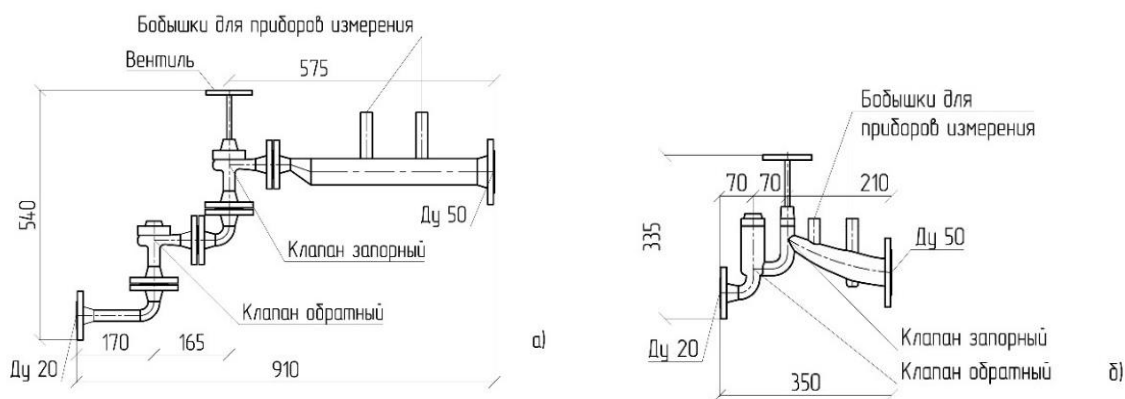


Рис. 1. Пример фрагмента трубной обвязки: а) из стандартных трубопроводных изделий; б) с применением НАО.

Предлагаемая новая технология заключается в распечатывании технологического блока целиком: оболочки аппарата, трубопроводов, арматуры и неизвлекаемой армирующей опалубки, обеспечивающей поддержку и общую конструкционную жесткость на 3D-принтере с последующей заливкой пустот

полимербетоном или иными растворами цементно-песчаных смесей, подобранных с учетом агрессивности местного грунта и рабочей среды аппарата. Технологические приемы процесса заливки на данный момент уже хорошо проработаны на разных опалубочных системах [2]. Нагрузка от аппарата и обвязки до монтажа распределена на НАО, а затем в процессе эксплуатации и на бетон, заполняющий пустоты. Технологический узел, в данном случае узел дренажной емкости, создается как моноблок без внутренних сварных швов. Внутри моноблока отсутствуют фланцы - источники протечек, а неизвлекаемые корпуса арматуры впечатаны непосредственно в трубную обвязку. Присоединение такого, выполненного в виде биоморфного моноблока, технологического узла к остальному оборудованию выполняется через фланцевые соединения, располагающиеся на гранях моноблока (см. рис. 2).



Рис. 2. Моноблок узла трубной обвязки в разрезе.

В рамках эксперимента, на 3D принтере, из филамента PLA-CF-175, вместе с блоком НАО был распечатан фрагмент трубной обвязки и далее залит торкрет-бетонным составом с добавлением АЦФ-75 в количестве 1.5% [3]. При заливке НАО для равномерного заполнения формы торкрет-бетоном использовался лабораторный вибростол. Заполненный торкрет-смесью узел был выдержан в течение 28 дней до полного застывания.

Полученная конструкция узла трубопроводной обвязки (см. рис. 3) была испытана на избыточное давление согласно требованиям п. 13.2 ГОСТ 32569-2013.



Рис. 3. Узел трубопроводной обвязки, изготовленный по технологии НАО.

В бобышку термометра была вкручена гильза для термодатчика, в бобышку манометра помещен датчик давления, к фланцевому соединению был установлен глухой фланец. Контроль давления при гидроиспытании осуществлялся по датчику давления, установленному в штатную бобышку и по манометру, установленному на опрессовочном аппарате. Давление гидроиспытания 16 атм. изб. В соответствии с п. 13.2.6. давление плавно увеличено до 8 атм. изб. В дальнейшем давление увеличивалось поэтапно на 10%. При достижении давления гидроиспытания давление было выдержано в течение 30 минут. Видимых протечек не обнаружено.

По завершении испытаний на давление, биоморфный узел трубной обвязки был испытан на морозоустойчивость в соответствии с требованиями ГОСТ 10062-2012. Условия испытания соответствовали первому базовому методу F1. Температура замораживания минус 18°C, температура оттаивания плюс 20°C. Время выдержки изделия не менее 3.5 ч, время оттаивания — 3 ч. Выполнено 10 циклов замораживания-оттаивания. В завершении испытания изделие выдерживалось под солнцем на открытом воздухе в течение 10 суток. После окончания испытаний на морозоустойчивость изделие повторно подвергнуто гидроиспытаниям. В результате повторного гидроиспытания узел сохранил герметичность, без протечек, а падение давления по манометру не превысило допустимую погрешность используемого манометра.

Интересная возможность технологии, которую можно применить уже для изготовления реакционных узлов это возможность изготовления уменьшенных версий технологических узлов, например, в популярных масштабах 1:24 или 1:35 с их последующим испытанием на реальных средах с целью отработки параметров

масштабирования технологического процесса. И стоит подчеркнуть, что предлагаемое решение объединяет моделирование и натурную проверку пробирочного синтеза, пошаговое масштабирование и создание прототипов с общими геометрическими пропорциями для сложных химических процессов. Такой подход позволяет минимизировать риски, сократить затраты на разработку и обеспечить плавный переход от лабораторных исследований к промышленным масштабам, собирая информацию по ключевым параметрам процесса.

Литература

1. Быков Д.Е., Лещенко Д.В., Максимов Н.М. Разработка биоморфного узла дренажной емкости с применением неизвлекаемой армирующей опалубки // *Научный журнал Российского газового общества*. 2025. № 2(48). С. 86—95. EDN KNLUVV
2. Саидова З.С., Ангелич А.Ф. Современные системы опалубки // Фотинские чтения — 2023 (весеннее собрание) : Сборник материалов юбилейной, X Международной научно-практической конференции, Ижевск, 23–25 марта 2023 года. — Ижевск: Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова, 2023. — С. 299—309. EDN PLVZFH.
3. Тестов С.А., Самойлов Е.К., Демидов Р.В., Лещенко Л.Д. Исследование свойств торкрет-бетона, модифицированного добавкой АЦФ-75 // *Градостроительство и архитектура*. 2025. Т. 15. № 2(59). С. 51—57. DOI [10.17673/Vestnik.2025.02.07](https://doi.org/10.17673/Vestnik.2025.02.07). EDN UEYSLD

АКТИВНОСТЬ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРОКСИЛИРОВАНИИ ФЕНОЛОВ

Наранов Е.Р., Садовников А.А., Рамазанов Д.Н., Остроумова В.А., Максимов А.Л.

ACTIVITY OF TITANIUM-CONTAINING CATALYSTS IN HYDROXYLATION OF PHENOLS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: naranov@ips.ac.ru

Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью разработки эффективных каталитических систем для гидроксилирования фенола с целью повышения селективности и выхода ценных продуктов — пирокатехина и гидрохинона. Изучение процессов синтеза и стабильности катализаторов, включая микропористые, мезопористые и наноструктурированные материалы, представляет значительный интерес для химической промышленности, поскольку позволяет оптимизировать ключевые параметры процесса, такие как температура, природа растворителя и соотношение реагентов [1—4]. Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования технологий гидроксилирования как в классических, так и в микрофлюидных реакторах [5].

При гидроксилировании фенола с использованием H_2O_2 катализаторы TS-1, Ti-SBA-15 и TiO_2 (фаза анатаз) демонстрируют различную каталитическую активность благодаря своим структурным и текстурным особенностям. TS-1 (титаносиликат-1) является микропористым цеолитом с размером пор (0.56×0.54 нм), что позволяет селективно проводить гидроксилирование преимущественно внутри его каналов. Высокая каталитическая активность и селективность TS-1 обусловлены изолированными активными центрами титана в цеолитной структуре, что приводит к сбалансированному образованию ПК и ГХ с минимальным количеством побочных продуктов (табл. 1).

Таблица 1. Результаты каталитических экспериментов по гидроксилированию фенола на различных титансодержащих катализаторах.

№ эксп.	Катализатор	$V(H_2O_2)$, мл	T, °C	t, мин	Конверсия фенола, мас. %	Селективность, %		
						ГХ	ПК	n-БХ
1	TS-1	0.5	50	30	1	10	0	90
2	TS-1	0.5	60	60	3	5	0	95
3	TS-1	6.0	60	180	20	50	25	25
4	Ti-SBA-15	0.5	50	30	1	21	0	79
5	Ti-SBA-15	0.5	60	60	2	25	0	75
6	Ti-SBA-15	6.0	60	180	10	30	20	50
7	TiO_2	0.5	50	30	1	20	0	80

8	TiO ₂	0.5	60	60	2	15	0	85
9	TiO ₂	6.0	60	180	25	9	0	91

Ti-SBA-15, мезопористый силикат с большими порами (5—10 нм), обеспечивает лучшую доступность для более объемных реагентов и промежуточных продуктов. Несмотря на то, что его активность ниже, чем у TS-1 из-за меньшего количества изолированных центров титана, Ti-SBA-15 демонстрирует улучшенную производительность в условиях без растворителя или при использовании более крупных органических субстратов. Мезопористая структура также улучшает диффузию, что повышает общий уровень конверсии при реакциях с участием крупных молекул.

Материал TiO₂ в фазе анатаза, известен своими фотокаталитическими свойствами, демонстрирует умеренную каталитическую активность при гидроксировании фенола в мягких условиях. Хотя TiO₂ не имеет встроенных центров титана, как в TS-1 или Ti-SBA-15, его поверхностные титановые центры эффективно активируют H₂O₂, что ведет к менее селективному окислению и большей вероятности образования смолистых побочных продуктов. Однако TiO₂ может быть эффективным в реакциях, активируемых солнечным светом или УФ-излучением, предлагая альтернативный путь гидроксирования фенола.

Исследование выполнено за счет гранта Министерства науки и Высшего образования Российской Федерации, № 075-15-2024-646.

Литература

1. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Bugaev A.L., Shavaleev D.A., Maximov A.L. A stepwise fabrication of MFI nanosheets in accelerated mode // *Catalysis Today*. 2021. V. 378. P. 149—157. DOI: [10.1016/j.cattod.2021.06.011](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.011)
2. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Vatsouro I.M., Maximov A.L. The mechanism of promoter-induced zeolite nanosheet crystallization under hydrothermal and microwave irradiation conditions // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2020. V. 7. P. 1400—1410. DOI: [10.1039/d0qi00012d](https://doi.org/10.1039/d0qi00012d)
3. Naranov E.R., Maximov A.L. Selective conversion of aromatics into *cis*-isomers of naphthenes using Ru catalysts based on the supports of different nature // *Catalysis Today*. 2019. V. 329. P. 94—101. DOI: [10.1016/j.cattod.2018.10.068](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.068)
4. Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Guda A., Dementev K., Arzumanyan A., Kubrin G., Kholodkov D., Zagrebaev A., Wang K., Luo Z., Maximov A. Production of chemicals via tandem conversion of bio-oil derived fractions // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 13 (2025) 115050. DOI: [10.1016/j.jece.2024.115050](https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.115050)
5. Naranov E., Ramazanov D., Agliullin M., Sinyashin O., Maximov A. Recent advances in aromatic hydroxylation to phenol and hydroquinone using H₂O₂ // *Catalysts*. 2024. V. 14. P. 930. DOI: [10.3390/catal14120930](https://doi.org/10.3390/catal14120930)

**ГИДРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
КАРКАСОВ**

Оськина Е.Д.^{1,2}, Куликов Л.А.¹

**HYDROGENATION OF ORGANIC CARBONATES USING PALLADIUM
CATALYSTS BASED ON FUNCTIONALIZED POROUS AROMATIC
FRAMEWORKS**

¹*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

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

E-mail: oskina_ed@mail.ru

Циклические карбонаты рассматриваются как перспективные субстраты для непрямого гидрирования CO₂ в ценные химические продукты, такие как этанол, метанол, муравьиная кислота и легкие олефины [1]. Это связано с тем, что прямое превращение CO₂ требует значительно более жестких условий реакции (220—300°C, 50—100 атм), что объясняется термодинамической стабильностью данной молекулы.

Гетерогенные медные катализаторы находят широкое применение в гидрировании сложных эфиров, что обусловлено их селективностью в разрыве С—О связей [2]. Однако, наночастицы меди склонны к агломерации и спеканию при температурах реакции, превышающих температуру Хюттига для меди (134°C), что снижает стабильность и активность катализатора. В связи с этим изучение других металлов в данном процессе представляет значительный интерес. Несмотря на то, что палладиевые катализаторы успешно применяются в различных гидропроцессах, включая гидрирование CO₂ до спиртов [3], а также селективное гидрирование алкинов и диенов [4], их использование для гидрирования органических карбонатов остается малоизученным.

Активность катализатора в значительной степени определяется свойствами материала носителя. Стабилизация наночастиц металла может быть достигнута за счет их внедрения в термически стабильные пористые полимерные матрицы. Особый интерес представляют пористые ароматические каркасы (PAF) — полимеры, состоящие из бензольных колец, связанных друг с другом ковалентными С—С связями [5]. Функционализация носителя различными группами позволяет модифицировать электронные и геометрические характеристики активных центров, регулировать взаимодействие между металлом и носителем, а также изменять характер адсорбции субстрата и интермедиатов, что существенно влияет на каталитическую активность. В данной работе исследовались палладиевые катализаторы на основе

немодифицированных и модифицированных амино- или сульфогруппами пористых ароматических каркасов в реакции гидрирования органических карбонатов.

Синтез PAF-30 осуществляли путем реакции кросс-сочетания Сузуки–Мияуры между тетракис-(п-бромфенил)метаном и 4,4'-бифенилдиборной кислотой. Внедрение сульфогрупп с получением каркаса PAF-30-SO₃H проводили путем обработки материала PAF-30 хлорсульфоновой кислотой. Материал PAF-30-NH₂-пост получали нитрованием PAF-30 с последующим восстановлением нитрогрупп хлоридом олова (II), тогда как PAF-30-NH₂-пре синтезировали из тетракис-(4-бром-3-аминофенил)метана и 4,4'-бифенилдиборной кислоты реакцией кросс-сочетания. Катализаторы на основе палладия получали пропиткой полученных материалов в растворе ацетата палладия (II) с последующим восстановлением металла боргидридом натрия.

Влияние природы функциональных групп было изучено в реакции гидрирования этиленкарбоната (ЭК) (рис.1). Основными продуктами реакции были этанол, этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль. Так, наибольшая активность в гидрировании этиленкарбоната наблюдалась для катализатора Pd-PAF-30-NH₂-пре: конверсия ЭК составила 92% при выходе этанола 42% после 3 ч реакции. Следует отметить, что в идентичных условиях использование этиленгликоля в качестве субстрата не приводит к получению этанола, что позволяет предположить его образование из ЭК. Кроме того, катализатор, проявивший наибольшую активность в гидрировании этиленкарбоната, был также исследован в гидрировании пропиленкарбоната и глицеринкарбоната.

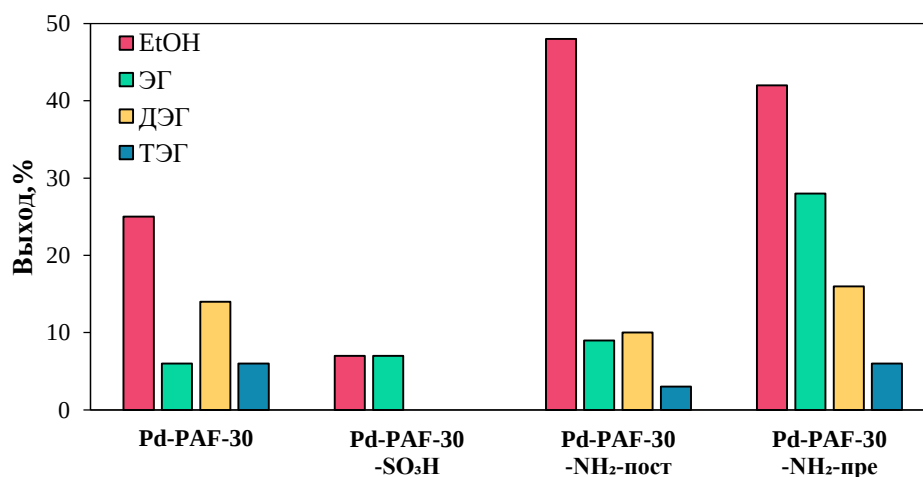


Рис.1. Гидрирование этиленкарбоната с использованием Pd-катализаторов на основе PAF. Условия реакции: 2.5 мг катализатора, 500 мг ЭК, 40 атм H₂, 250 °C, 3 ч.

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 121031300092-6.

Литература

1. Fayisa B.A., Yang Y., Zhen Z., Wang M.-Y., Lv J., Wang Y., Ma X. Engineered chemical utilization of CO₂ to methanol via direct and indirect hydrogenation pathways: A review // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2022. V. 61. P. 10319—10335. DOI: [10.1021/acs.iecr.2c00402](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00402)
2. Wang Y., Shen Y., Zhao Y., Lv J., Wang Sh., Ma X. Insight into the balancing effect of active Cu species for hydrogenation of carbon–oxygen bonds // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5(10). P. 6200—6208. DOI: [10.1021/acscatal.5b01678](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01678)
3. Ye R., Ding J., Reina T.R., Duyar M.S., Li H., Luo W., Zhang R., Fan M., Feng G., Sun J., Liu J. Design of catalysts for selective CO₂ hydrogenation // *Nature Synthesis*. 2025. V. 4(3). P. 288—302. DOI: [10.1038/s44160-025-00747-1](https://doi.org/10.1038/s44160-025-00747-1)
4. Makeeva D.A., Kulikov L.A., Oskina E.D., Uvarov O.V., Karakhanov E.A. Palladium catalysts based on nitrogen-containing porous aromatic frameworks for hydrogenation of unsaturated compounds // *Petroleum Chemistry*. 2022. V. 62(10). P. 1183—1194. DOI: [10.1134/S0965544122090092](https://doi.org/10.1134/S0965544122090092)
5. Ali H., Orooji Y., Alzahrani A.Y.A., Hassan H.M.A., Ajmal Z., Yue D., Hayat A. Advanced porous aromatic frameworks: a comprehensive overview of emerging functional strategies and potential applications // *ACS Nano*. 2025.V. 19(8). P. 7482—7545. DOI: [10.1021/acsnano.4c16314](https://doi.org/10.1021/acsnano.4c16314)

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭМБРИОНАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ЗАРОДЫШЕЙ ЦЕОЛИТОВ BETA

Остроумова В.А., Северина В.А., Максимов А.Л.

SYNTHESIS AND CATALYTIC PERFORMANCE OF EMBRYONIC ZEOLITES BETA

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: ostroumova@ips.ac.ru

Гетерогенные катализаторы на основе цеолитов широко используются в различных процессах нефтепереработки (каталитический риформинг, реакции превращения метанола др.), однако их микропористая структура накладывает существенные диффузионные ограничения на массоперенос разветвленных молекул, диаметр которых превышает внешнее отверстие поры. Наиболее популярным способом увеличения внешней поверхности и размеров пор является уменьшение размеров кристаллов цеолитов. Эмбриональные частицы зародышей цеолитов beta («embryonic zeolites») обладают более развитой внешней поверхностью и существенно большим размером пор, что делает их доступными для превращения крупных молекул, например, триизопропилбензолов [1—4].

Для эмбриональных частиц зародышевых цеолитов свойственны существенно большие объемы мезопор, чем у наноразмерных аналогов, поэтому они могут быть более эффективными катализаторами в реакциях с участием молекул крупных размеров (табл. 1).

Таблица 1. Текстульные характеристики эмбриональных частиц зародышей цеолитов и наноразмерных цеолитов beta.

Образец	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{внеш.} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{пор общ.} , см ³ /г
Nano-beta-20	18	60	58	0	0.19	0.19
Em-beta-20	20	226	134	0.04	0.29	0.33
Nano-beta-40	28	523	78	0.21	0.05	0.26
Em-beta-40	39	500	210	0.13	0.19	0.32
Nano-beta-80	76	592	160	0.20	0.16	0.36
Em-beta-80	80	167	105	0.17	0.18	0.35

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что структура цеолита Beta представляет собой «сросток» двух тесно связанных структур: тетрагональной системы и моноклинной [5, 6]. В спектре комбинационного рассеяния синтезированного цеолита nano-beta-40 есть отчетливые полосы при 336, 396, 424, 464

см⁻¹, связанные с колебаниями цеолитного каркаса типа BEA. Полоса при 336 см⁻¹ относится к блокам типа 6MR, полоса при 396 см⁻¹ относится к блокам 5MR, при 424 и 464 см⁻¹ - к 4MR [7]. Для образца Em-beta-40 характерны блоки типа 5MR (396 см⁻¹), 4MR (427 и 467 см⁻¹). В спектрах наблюдаются линии (317, 419 см⁻¹), характерные для колебания С-Н алифатических групп (катион ТРА⁺), что согласуется с результатами полученными методами ТГА/ДСК для данных образцов.

Полученные образцы наноразмерных цеолитов и эмбриональных частиц зародышей цеолитов beta были исследованы в реакции деалкилирования смеси ДИПБ (рис. 1).

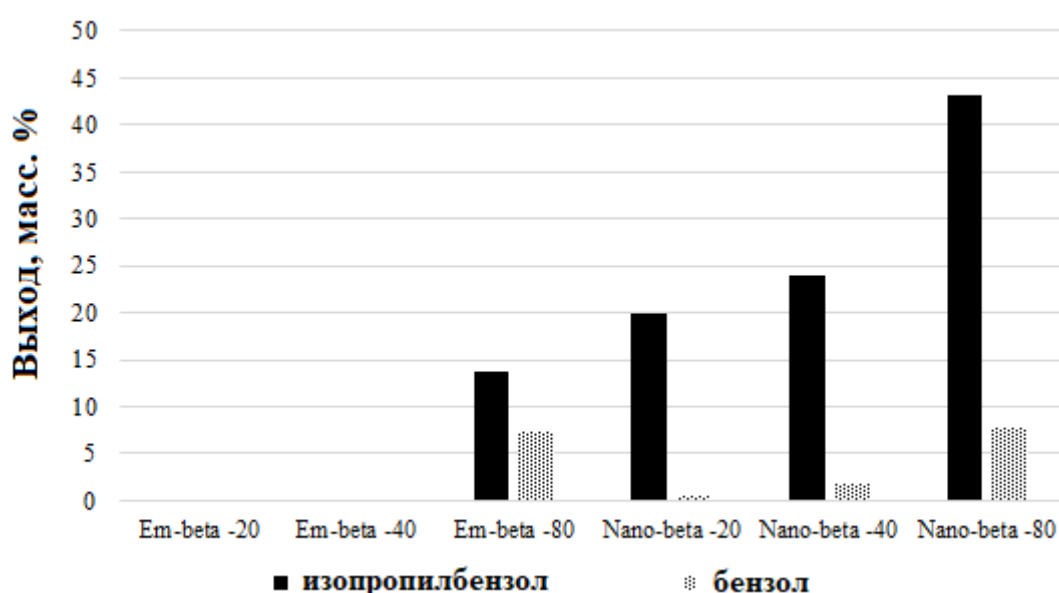


Рис. 1. Исследование каталитических свойств эмбриональных частиц зародышей цеолитов и наноразмерных цеолитов beta в реакции деалкилирования (состав смеси: 46,8 масс. % *m*-ДИПБ; 5,8 масс. % *o*-ДИПБ; 47,4 масс. % *n*-ДИПБ; 10%-ный раствор смеси ДИПБ в циклогексане, условия: 380°C, 3 ч, 2 г субстрата, 0.05 г катализатора, 50 атм Н₂).

Для эмбриональных частиц зародышей цеолитов beta и наноразмерных цеолитов beta наиболее эффективным образцами для получения ИПБ являются наноразмерные цеолиты beta (рис. 1). Преобладающим продуктом здесь является изопропилбензол. Однако для образца Em-beta-80 относительно высок выход бензола, образцы Em-beta-20 и Em-beta-40 не активны. Таким образом, эмбриональные частицы зародышевых цеолитов beta могут являться альтернативой процесса трансалкилирования для удаления ДИПБ — побочных продуктов процесса алкилирования бензола пропиленом.

Работа выполнена за счет средств Госзадания.

Литература

1. Haw K.-G., Goupil J.-M., Gilson J.-P., Nesterenko N., Minoux D., Dath J.-P., Valtchev V. Embryonic ZSM-5 zeolites: zeolitic materials with superior catalytic activity in 1,3,5-triisopropylbenzene dealkylation // *New Journal of Chemistry*. 2016. V. 40. P. 4307—4313. DOI: [10.1039/C5NJ03310A](https://doi.org/10.1039/C5NJ03310A)
2. Akouche M., Gilson J.P., Nesterenko N., Moldovan S., Chateigner D., Siblani H.El., Minoux D., Dath J.P., Valtchev V. Synthesis of embryonic zeolites with controlled physicochemical properties // *Chemistry of Materials*. 2020. V. 32(5). P. 2123—2132. DOI: [10.1021/acs.chemmater.9b05258](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05258)
3. Ostroumova V.A.; Severina V.A.; Maksimov A.L. Application of Ni-W sulfide catalysts prepared in situ from embryonic and highly crystalline ZSM-5 zeolites in hydrocracking reaction of 1-methylnaphthalene // *Petroleum Chemistry*. 2021. V. 61. P. 341—349. DOI: [10.1134/S0965544121030191](https://doi.org/10.1134/S0965544121030191)
4. Palčić A., Jaén S.N., Wu D., Cai M., Liu Ch., Pidko E.A., Khodakov A.Y., Ordonsky V., Valtchev V. Embryonic zeolites for highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas // *Microporous Mesoporous Materials*. 2021. V. 322. ID 111138. DOI: [10.1016/j.micromeso.2021.111138](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111138)
5. Yu Y., Xiong G., Li C, Xiao F.-Sh. Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy // *Microporous Mesoporous Materials*. 2001. V. 46(1). P. 23—34. DOI: [10.1016/S1387-1911\(01\)00271-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1911(01)00271-2)
6. Knops-Gerrits P.-P., De Vos D.E., Feijen E.J.P., Jacobs P.A. Raman spectroscopy on zeolites // *Microporous Materials*. 1997. V. 8(1-2). P. 3—17. DOI: [10.1016/s0927-6513\(96\)00088-0](https://doi.org/10.1016/s0927-6513(96)00088-0)
7. Wang L., Zhu D., Wang J., Hu Sh., Yi M., Siyal S.H. Metal-organic framework derived NiS₂ hollow spheres as multifunctional reactors for synergistic regulation of polysulfide confinement and redox conversion // *Journal of Materials Chemistry A*. 2021. V. 9. P. 15260—15281. DOI: [10.1039/D1TA03621A](https://doi.org/10.1039/D1TA03621A)

**ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАДЕКАНА НА РТ-СОДЕРЖАЩИХ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ
РАЗЛИЧНОГО СТРУКТУРНОГО ТИПА**

**Серебренников Д.В., Малунев А.И., Забиров А.Р., Хазипова А.Н., Зимина
А.Д., Аглиуллин М.Р.**

**HYDROISOMERIZATION OF N-HEXADECANE ON PT-CONTAINING
BIFUNCTIONAL CATALYSTS BASED ON ZEOLITES OF VARIOUS
STRUCTURAL TYPES**

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа
E-mail: d25c25@yandex.ru*

Важным этапом в производстве низкозастывающего дизельного топлива является гидроизомеризация, которая позволяет улучшить низкотемпературные свойства дизельного топлива, сохраняя высокое цетановое число. Как правило, большая часть каталитических и адсорбционных систем, используемых в промышленности, основаны на различных молекулярных ситах, различной кристаллической структуры, среди которых наиболее распространенными являются алюмосиликаты (цеолиты). Среди молекулярных сит наиболее селективными в указанном процессе являются ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48.

Цеолиты ZSM-23 и ZSM-48 обладает одномерной системой пор диаметром ~ 5 Å. ZSM-5 — трехмерной системой пор ($5.1\text{—}5.6$ Å). Более сильные кислотные центры по сравнению с силикоалюмофосфатами (SAPO) позволяют проводить процесс при более низких температурах ($250\text{—}300^\circ\text{C}$), что снижает энергозатраты. В данной работе изучено влияние морфологии и размера кристаллов, текстурных и кислотных свойств ZSM-23, ZSM-48 и ZSM-5 на их каталитические свойства в гидроизомеризации н-гексадекана.

Исследование проводили в проточном реакторе под давлением в среде водорода. Цеолиты в H-форме ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 25$), ZSM-23 ($\text{Si/Al} = 40$), ZSM-48 ($\text{Si/Al} = 60$) предварительно пропитывали 0.5% Pt и восстанавливали в водородной среде. Условия реакции: температура $220\text{—}340^\circ\text{C}$, давление 3 МПа. Количественный анализ продуктов выполняли методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Кислотные свойства катализаторов изучали методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3), а пористую структуру — методом низкотемпературной адсорбции азота.

Наибольший максимальный выход изомерам гексадекана (до 78%) достигнут на цеолите ZSM-48, что связано с его одномерной канальной структурой и умеренной кислотностью. ZSM-23 показал более высокую активность, но меньшую селективность

из-за большого количества сильных кислотных центров. ZSM-5, обладающий трехмерной пористой структурой, катализировал преимущественно крекинг, что привело к низкому выходу изомеров.

ТПД-NH₃ показала, что ZSM-5 имеет наибольшее количество сильных кислотных центров (энергия десорбции аммиака 233 кДж/моль), что объясняет его склонность к крекингу. ZSM-23 и ZSM-48 содержат кислотные центры меньшей силы (229 и 210 кДж/моль, соответственно), что способствует изомеризации.

ZSM-48 образует агрегаты нанокристаллов, что улучшает диффузию реагентов и снижает вероятность побочных реакций. ZSM-23 имеет игольчатую морфологию, а ZSM-5 — призматические кристаллы. Развитая вторичная пористость ZSM-48 способствует увеличению выхода целевых продуктов.

Проведенное исследование показало, что цеолит ZSM-48 является наиболее перспективным катализатором для гидроизомеризации н-гексадекана благодаря оптимальному сочетанию кислотных свойств, одномерной пористой структуры и нанокристаллической морфологии. Дальнейшие исследования могут быть направлены на оптимизацию синтеза ZSM-48 для снижения его стоимости и повышения стабильности в промышленных условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (тема №FMRS-2024-0012 «Молекулярно-ситовые бифункциональные каталитические системы получения низкозастывающих дизельных топлив»).

Литература

1. Zhang M., Chen Y., Wang L., Zhang Q., Tsang Ch.-W., Liang Ch. Shape selectivity in hydroisomerization of hexadecane over Pt supported on 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, and ZSM-48 // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. V. 55. P. 6069—6078. DOI: [10.1021/acs.iecr.6b01163](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01163)
2. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 293. P. 1—10. DOI: [10.1016/j.apcata.2005.07.008](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008)

**ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ *n*-ГЕКСАДЕКАНА НА РТ-СОДЕРЖАЩИХ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ
СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТОВ SAPO-N**

**Серебренников Д.В., Малунев А.И., Забинов А.Р., Хазипова А.Н., Зимина А.Д.,
Аглиуллин М.Р.**

**HYDROISOMERIZATION OF *n*-HEXADECANE ON PT-CONTAINING
BIFUNCTIONAL CATALYSTS BASED ON SAPO-N
SILICOALUMINOPHOSPHATES**

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа
E-mail: d25c25@yandex.ru

Гидроизомеризация высших *n*-парафинов является ключевым процессом в производстве низкозастывающих дизельных топлив с сохранением высокого цетанового числа. Среди катализаторов этого процесса большой интерес вызывают каталитические системы на основе силикоалюмофосфатов SAPO-*n*, которые демонстрируют высокую селективность благодаря кислотным центрам меньшей силы по сравнению с цеолитами [1, 2].

В представленной работе проведено комплексное исследование физико-химических и каталитических свойств SAPO-5, SAPO-11 и SAPO-41, синтезированных с использованием различных источников алюминия (бемита и изопророксида). Особое внимание уделено взаимосвязи между текстурными свойствами, кислотностью, морфологией кристаллов и каталитическим поведением в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана. Полученные результаты позволяют не только сравнить эффективность различных типов SAPO, но и предложить направления для разработки более совершенных катализаторов.

Катализаторы SAPO-5 (12-членные кольца, 3D-поры ~ 7.3 Å), SAPO-11 (10-членные, 1D-каналы ~ 6.5 Å) и SAPO-41 (10-членные, 1D-каналы ~ 5.3 Å) синтезировали гидротермальным методом с использованием изопророксида алюминия и бемита в качестве источников алюминия. Образцы модифицировали 0.5% Pt методом пропитки. Реакцию гидроизомеризации *n*-гексадекана проводили в проточном реакторе при 280—340°C и давлении 3 МПа. Характеристики катализаторов изучали методами РФА, СЭМ, адсорбции N₂ и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

SAPO-11 и SAPO-41 с использованием *i*Al формировали нанокристаллические агрегаты (100—400 нм) с развитой мезопористостью ($V_{\text{мезо}} = 0.14—0.21$ см³/г), тогда как бемит давал крупные кристаллы (1—2 мкм) с меньшей мезопористостью. SAPO-5 (*i*Al) обладал крупными порами (7.3 Å) и кристаллами призматической формы (1—3 мкм), что ограничивало селективность из-за отсутствия стерического контроля.

Кислотность (по данным ИК-спектроскопии с пиридином) уменьшалась в ряду: SAPO-41-iAl (169 мкмоль/г БКЦ) > SAPO-11-iAl (155 мкмоль/г) > SAPO-5 (аналогично SAPO-11-BM). Наибольшая активность у SAPO-11-iAl (50% при 280°C), минимальная — у SAPO-41-BM (32%). SAPO-11-iAl: 78% (макс. при 300°C), преимущественно монометилразветвленные изомеры. SAPO-41-iAl: 73% с повышенным выходом диметилразветвленных форм из-за узких пор. SAPO-5: <40% из-за крекинга в крупных порах.

SAPO-11 — оптимальный катализатор для гидроизомеризации н-гексадекана, сочетая высокую селективность (78%) и активность благодаря среднему размеру пор (6.5 Å) и нанокристаллической морфологии. SAPO-41 перспективен для получения диметилразветвленных изомеров, но требует оптимизации синтеза для уменьшения диффузионных ограничений. SAPO-5 малоприменим из-за низкой селективности, обусловленной крупными порах. Использование изопророксида алюминия (iAl) вместо бемита позволяет получать катализаторы с улучшенными текстурными свойствами и повышенной активностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (тема №FMRS-2024-0012 «Молекулярно-ситовые бифункциональные каталитические системы получения низкозастывающих дизельных топлив»).

Литература

1. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 293. P. 1—10. DOI: [10.1016/j.apcata.2005.07.008](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008)
2. Agliullin M.R., Serebrennikov D.V., Khalilov L.M., Fayzullina Z.R., Pavlovna I.N., Kutepov B.I. Study of the properties of molecular sieves produced from gels containing layered 2d silicoaluminophosphates with different SiO₂/Al₂O₃ ratios // *Kinetics and Catalysis*. 2023. V. 64(3). P. 311—319. DOI: [10.1134/S0023158423030011](https://doi.org/10.1134/S0023158423030011)

ALKYLATION OF PHENOL WITH ISOPRENE CYCLODIMERS IN THE PRESENCE OF KN-30 CATALYST

Gurbanova U.R., Rasulov Ch.K., Naghiyeva M.V., Hajiyeva G.F.

Academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, AZ 1025, Baku, 30 Khojaly Ave.

E-mail: ulviyyagurbanova01@gmail.com

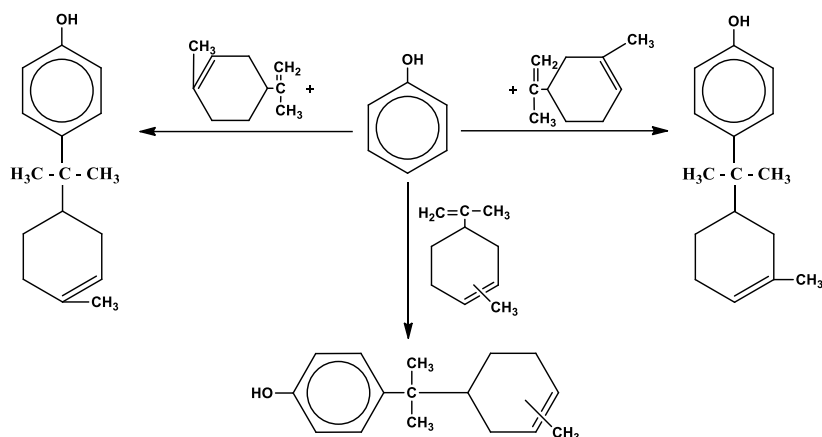
In the modern world, rising industrial demands—particularly the need to reduce biosphere pollution (such as gaseous emissions, polymer waste, and corroded metal components), streamline technological processes, and adopt more energy-efficient methods—underscore the necessity for synthesizing and applying next-generation chemical compounds. This shift is driving the need to synthesize and practically apply a new generation of chemical compounds. Consequently, scientific interest in the synthesis and application of polyfunctional organic compounds exhibiting synergistic effects has increased significantly in recent years. Among various classes of compounds, alkylphenol-based structures are notable for their extensive industrial applications. Alkylphenols find extensive application as corrosion inhibitors, antioxidants in synthetic lubricants, and stabilizers, and they also serve as key intermediates in the production of surfactants, polymer additives, cosmetic products, pharmaceutical formulations, and other functional materials [1—2].

Alkylphenols are synthesized via the alkylation reactions of phenol with alkylating agents—such as alcohols, aliphatic, and cyclic hydrocarbons—in the presence of homogeneous or heterogeneous catalysts. However, employing homogeneous catalysts in alkylation reactions is often viewed as less advantageous from environmental, economic, and technological perspectives. Homogeneous catalysts present several challenges, including difficulty separating them from the target product, corrosive effects on equipment, high cost, lack of reusability, and limited regeneration capability. [3—6].

Zeolite-type catalysts have recently gained prominence due to their significance, particularly within the broader class of heterogeneous catalysts. They possess unique physicochemical properties and well-defined structures as microporous materials, which make them highly versatile and valuable for a wide range of modern scientific and industrial applications.

Considering the points outlined above, the present study focuses on the cycloalkylation reactions of phenol with isoprene cyclodimers —diprene (DP), dipentene (DPT), and their mixture (IDCM)—in the presence of KN-30 catalyst (TS 2177-011-07622236-2008).

The corresponding reaction schemes are presented below:



The study investigated the influence of kinetic parameters—including reaction temperature, molar ratio of reagents, and volumetric flow rate—on the yield and selectivity of the target product, leading to the determination of optimal reaction conditions. The reaction temperature was varied between 80 and 160°C, the molar ratio of phenol to cyclodimers (DP, DPT, IDCM) was adjusted from 2:1 to 1:2, and the volumetric flow rate ranged from 0.2 to 1.0 h⁻¹. Experimental results demonstrated that at a temperature of 130–140°C, a phenol-to-cyclodimer molar ratio of 1:1, and a volumetric flow rate of 0.5 h⁻¹, the maximum yield of *para*-cycloalkylphenols reached 65.3–71.9%, with a high selectivity of 87.2–92.3%. Graphical results of the cycloalkylation of phenol with diprene are presented as an example.

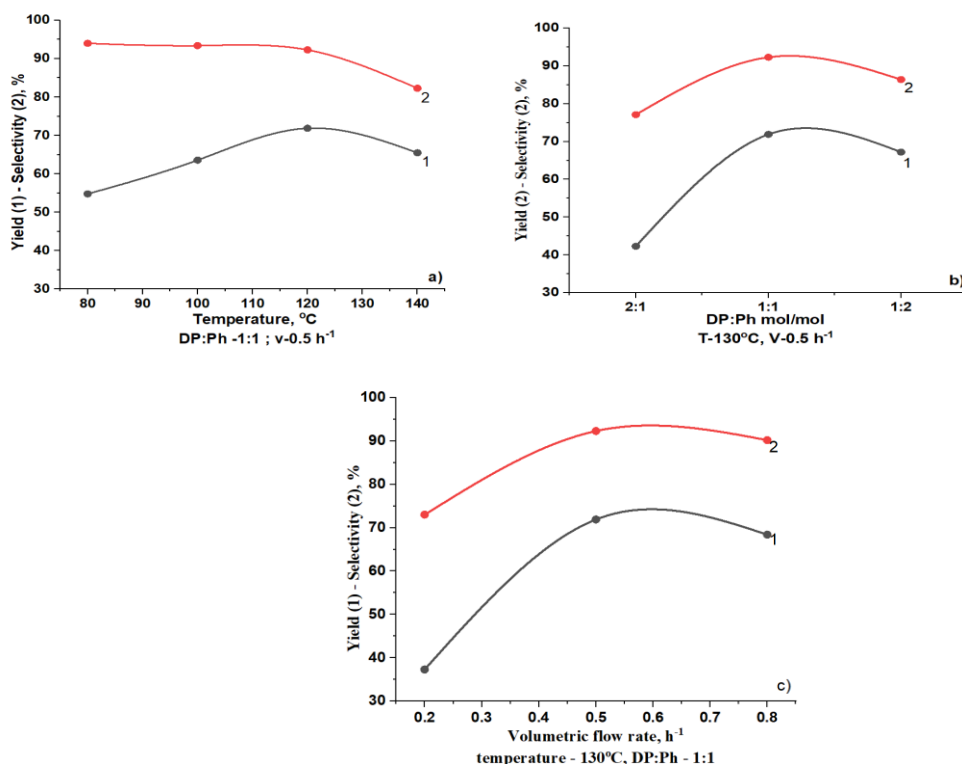


Fig 2. Dependence of the yield (1) and selectivity (2) of *para*-(3-methylcyclohexen-3-yl)isopropylphenol on temperature (a), molar ratio of DP to phenol (b), and volumetric flow rate (c).

Consequently, the optimal conditions for the alkylation of phenol with diprene in the presence of the KN-30 catalyst were established as follows: temperature — 130°C; phenol-to-diprene molar ratio — 1:1 (mol/mol); and volumetric flow rate — 0.5 h⁻¹. Under these conditions, the yield of *para*-cycloalkylphenol based on the phenol consumed reached 71.9%, while the selectivity toward the target product was 92.3%. The structure and composition of the obtained target products were confirmed by infrared (IR) spectroscopy and nuclear magnetic resonance (¹H and ¹³C NMR) spectroscopy analyses. Additionally, comparative data on the alkylation of phenol with diprene in the presence of various catalysts are presented.

Table 1. Comparative Data on the Alkylation of Phenol with Diprene in the Presence of Various Catalysts

Parameters	NaHSO ₄	KU-2	KU-23	KN-30
1. Temperature, °C	160	135	145	130
2. Reaction time, h.	4	4	5	-
3. Phenol: DP molar ratio, mol/mol	2:1	2.5:1	1:1	1:1
4. Catalyst amount, %	10	12	15	-
5. Volumetric flow rate, h ⁻¹	-	-	-	0.5
6. Process type	Batch	Batch	Batch	Continuous
Yield	77.8	76.6	73.5	71.9
Selectivity	84.1	83.4	91.6	92.3

Based on the comparative data in Table 1, the alkylation of phenol with diprene was carried out in batch mode using NaHSO₄, KU-2, and KU-23 catalysts. The reactions were conducted at relatively high temperatures (135–160°C), with catalyst loadings ranging from 10 to 15%. Although the yield of the target product reached 4–6%, the overall selectivity of the process remained low. Therefore, performing the reaction in a continuous-flow system using the KN-30 catalyst is considered more advantageous and appropriate.

References

1. Nasirov F.A., Djahangirov M.B., Agazade U.M., Hasanova G.N., Gurbanova U.R., Movsumova A.K., Rasulov Ch.K. Synthesis of nickel and cobalt catalytic dithiosystems based on chlorophenols for the polymerization of butadiene into low and high molecular weight polybutadienes // *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2025. V. 26(2). P. 580—587. DOI: [10.62972/1726-4685.2025.2.580](https://doi.org/10.62972/1726-4685.2025.2.580)
2. Gurbanova U.R., Rasulov Ch.K. Catalytic alkylation of *para*-cresol with isoprene cyclodimers. XVI International Scientific and Practical Conference «Current questions of modern science». Tallinn, Estonia. World of Conferences. 2024. P.5—7.

3. Bai R., Song Y., Li Y., Yu J. Creating hierarchical pores in zeolite catalysts // *Trends in Chemistry*. 2019. V. 1(6). P. 601—611. DOI: [10.1016/j.trechm.2019.05.010](https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.05.010)
4. Nagiyeva M. V., Gurbanova U.R., Rasulov Ch. K., Hajiyeva G. F. Amino derivatives of spatially hindered methylcyclohexylphenols. IX International Scientific and Practical Conference - Bulatov Readings, Krasnodar. 2025. P. 116—118.
5. Smith J. Improvement of a heterogeneous catalyst for phenol alkylation // *Catalysis Review*. 2015. V. 57(4). P. 567—589.
6. Lindner T., Stabilizers and additives for polymer and lubricant industries // *Journal of Industrial Chemistry*. 2019. 62(1). P.12—22.

СЕКЦИЯ II.

АЛЬТЕРНАТИВНОЕ И

ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ

СОДЕРЖАНИЕ

У-II-1	320
У-II-2	324
У-II-3	328
У-II-4	333
У-II-5	338
У-II-6	340
У-II-7	344
У-II-8	346
У-II-9	350
У-II-10	353
У-II-11	356
У-II-12	360
У-II-13	363
У-II-14	366
У-II-15	371
У-II-16	374
У-II-17	377
У-II-18	380
У-II-19	384
С-II-1	387
С-II-2	390
С-II-3	393
С-II-4	397
С-II-5	401
С-II-6	404
С-II-7	408
С-II-8	410

C-II-9	412
C-II-12	415

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ ФУРФУРОЛА

Бухтиярова Г.А., Утьева С.О., Данилова И.Г., Яшник С.А., Пахарукова В.П., Герасимов Е.Ю., Бухтиярова М.В., Нуждин А.Л.

USING OF COPPER-CONTAINING CATALYSTS IN THE REACTION OF REDUCTIVE ESTERIFICATION OF FURFURAL

ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: gab@catalysis.ru

Современной тенденцией в производстве органических соединений является стремление к использованию возобновляемых источников в качестве сырья, альтернативного ископаемому. Совокупные годовые темпы роста продукции на основе возобновляемого сырья составляют 12.8% с 2022 года, в 2025 г. в 42% случаев применения такие продукты демонстрируют паритет по стоимости с аналогами из нефти, тогда как в 2022 году этот показатель составлял всего 18% [1]. Наряду с государственным стимулированием внедрения таких продуктов, дополнительным стимулом оказалась растущая волатильность цен на ископаемое топливо, что делает относительно стабильные цены на биомассу всё более привлекательными. Вследствие растущей обеспокоенности по поводу изменения климата и сокращения запасов ископаемого сырья, 73% потребителей во всем мире готовы платить надбавку в размере 8—12% за продукты, содержащие биокomпоненты, что дополнительно стимулирует их производство [1].

Развитие методологии современного органического синтеза базируется на использовании гетерогенных катализаторов; реализации многостадийных превращений в одном реакторе (*one-pot* синтез); применении проточных реакторов, обеспечивающих непрерывный синтез целевого продукта в автоматическом режиме. Расширяются области применения катализаторов на основе переходных металлов взамен традиционных Pd, Pt-содержащих систем [2].

Фурфурол (ФФ) и его производные, являющиеся продуктами переработки лигноцеллюлозной биомассы, являются потенциальным сырьем для синтеза широкого спектра ценных химических продуктов, например, фурфурилалкиловых эфиров (ФАЭ). Описаны примеры восстановительной этерификации ФФ или 5-гидроксиметилфурфурола (ГМФ) алифатическими спиртами в присутствии бифункциональных каталитических систем, содержащих одновременно металлические и кислотные центры, в автоклавных реакторах [3, 4].

Целью данной работы является изучение реакции этерификации фурфурола в присутствии физических смесей Cu-содержащих алюмооксидных катализаторов с

композитными материалами HZSM-5- Al_2O_3 в проточном реакторе. Известно, что Cu-содержащие системы на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ), являются перспективными катализаторами гидрирования фурфурола и его производных [5], а кислотные центры цеолита обеспечивают протекание реакции этерификации [3, 4].

Cu-содержащие катализаторы готовили двумя способами. Смешанный оксид Cu-Al (CuAlO_x , 46.5 мас.% Cu) готовили прокаливанием при 650°C медно-алюминиевых СДГ, полученных путем соосаждения нитратов Cu и Al основным раствором $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$ с последующей сушкой при 110°C . Образец Cu/ Al_2O_3 (9.2 мас.% Cu) получен пропиткой гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ раствором аммиачно-карбонатного комплекса меди с последующей сушкой и прокаливанием при 450°C . Катализаторы исследовали методами химического анализа, ТПВ, РФА, ПЭМ и РФЭС.

Коммерческие цеолиты H-ZSM-5 (Zeolyst), отличающиеся отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (30, 55, 80 и 280), для использования в проточном реакторе формовали со связующим (Disperal 20, Sasol GmbH, Германия), сушили при 110°C и прокаливали при 550°C . Полученные образцы, обозначенные ZSM-5(x)- Al_2O_3 (x — мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), содержат 30 мас.% цеолита; охарактеризованы методами РФА, СЭМ, NH_3 -ТПД, ИК-спектроскопии.

Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе, используя смесь гранул CuAlO_x (или Cu/ Al_2O_3) с гранулами ZSM-5(x)- Al_2O_3 (размер — 0.25—0.5 мм). Катализатор восстанавливали водородом; затем подавали раствор ФФ при следующих условиях реакции: $100\text{—}130^\circ\text{C}$, 10 бар, скорости потока жидкости и водорода 0.5 и 60 мл/мин соответственно. Образцы для анализа методом ГХ отбирали каждые 20 мин в течение ~2 ч; продукты идентифицировали методом ГХ-МС на приборе Agilent 7000B. Материальный баланс составлял не менее 95%.

На рентгенограмме восстановленного образца CuAlO_x присутствуют характерные пики металлической фазы Cu с размером ОКР 7 нм и пики малой интенсивности, относящиеся к шпинели $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{2+x}\text{O}_4$ и/или Cu_2O . Согласно данным ПЭМ, этот образец содержал фазу шпинели Cu-Al, наночастицы оксида меди размером 1—10 нм и частицы металлической меди (10—20 нм), покрытые оболочкой Cu_2O . В образце Cu/ Al_2O_3 присутствуют медные частицы меньшего размера с более узким распределением частиц по размерам, наличие в восстановленных образцах оксида меди объясняется спонтанным окислением наночастиц металлической меди кислородом при контакте образца с воздухом.

На рентгенограммах композитов ZSM-5(x)-Al₂O₃ наблюдались характерные пики кристаллического цеолита, частицы которого, согласно результатам исследования методом СЭМ, представляют собой хорошо диспергированные домены цеолитов в матрице оксида алюминия. Результаты исследования образцов ZSM-5(x)-Al₂O₃ методом NH₃-ТПД показали, что интенсивность “высокотемпературного” пика десорбции аммиака уменьшается с увеличением соотношения SiO₂/Al₂O₃ в цеолите от 30 до 280, что указывает на уменьшение количества сильных кислотных центров в ZSM-5(x)-Al₂O₃. По данным ИК-Фурье спектроскопии, общая концентрация сильных БКЦ уменьшается в следующем порядке: ZSM-5(30)-Al₂O₃ > ZSM-5(55)-Al₂O₃ > ZSM-5(80)-Al₂O₃ >> ZSM-5(280)-Al₂O₃. Исследование образцов методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО позволило сделать вывод, что концентрация кислотных центров Льюиса в композитах ZSM-5(x)-Al₂O₃ варьируется незначительно, в то время количество БКЦ заметно снижается по мере увеличения SiO₂/Al₂O₃.

Реакция восстановительной этерификации фурфурола (ФФ) изопропанолом в присутствии смесей CuAlO_x (Cu/Al₂O₃) с композитами ZSM-5(x)-Al₂O₃ протекает с количественным превращением ФФ, среди продуктов реакции обнаружены 2-(изопропоксиметил)фуран (ИМФ, целевой продукт), фурфуроловый спирт (ФС), γ-валеролактон (ГВЛ), изопропиллевулинат (ИЛ) и диизопропиловый эфир (рис. 1).

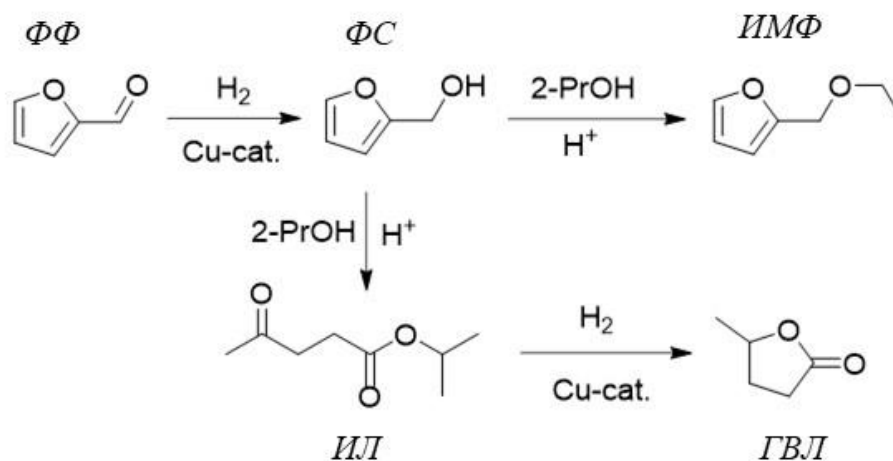


Рис. 1. Схема превращения фурфурола в реакции восстановительной этерификации.

На CuAlO_x (Cu/Al₂O₃) катализаторах протекает гидрирование ФФ с количественным выходом фурфуролового спирта, смесь CuAlO_x с композитом ZSM-5(80)-Al₂O₃ позволяет получить ИМФ с выходом 94% при температуре реакции 120°C. Установлено, что при использовании HZSM-5 с более низким соотношением Si/Al (Si/Al = 30 и 55) выход ИМФ снижается за счет увеличения образования ГВЛ, обусловленного

более высокой бренстедовской кислотностью HZSM-5(30) и HZSM-5(55) по сравнению с HZSM-5(80). При использовании ZSM-5(280)-Al₂O₃ наблюдается снижение выхода целевого продукта по сравнению с ZSM-5(80)-Al₂O₃, что можно объяснить меньшей концентрацией сильных бренстедовских кислотных центров, обеспечивающих взаимодействие фурфуроливого спирта с изопропанолом.

Восстановительная этерификация ФФ изопропанолом в проточном реакторе в присутствии каталитической системы, включающей катализаторы CuAlO_x (Cu/Al₂O₃) и композит ZSM-5(80)-Al₂O₃, приводит к образованию ИМФ с выходом до 94%. Сопоставление кислотных свойств композитов ZSM-5(x)-Al₂O₃ и каталитических свойств смесей CuAlO_x (Cu/Al₂O₃) — ZSM-5(x)-Al₂O₃ показало, что более высокий выход ИМФ при проведении реакции восстановительной этерификации фурфурола в присутствии системы CuAlO_x — ZSM-5(80)-Al₂O₃ обеспечивается благодаря оптимальной концентрации сильных кислотных центров Бренстеда.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (Соглашение № 25-13-00225) в части синтеза и исследования Cu/Al₂O₃ катализаторов, полученных с использованием аммиачно-карбонатных комплексов

Литература

1. <https://www.chemengconsulting.com/blog/2025/02/20/bio-based-chemicals-2025/1043/>
2. <https://chemical-catalysts-and-adsorbents.basf.com/global/en/hydrogenation-catalysts/industries-we-serve/fine-chemicals>
3. Zhang Z, Ma X, Yue C, Wei X, Liu B. Efficient reductive etherification of furfural into furfuryl ethyl ether on Pd/Nb₂O₅ nanomaterials // *Reaction Kinetics, Mechanisms Catalysis*. 2022. V. 135. P. 1541—1552. DOI: [10.1007/s11144-022-02203-z](https://doi.org/10.1007/s11144-022-02203-z)
4. Lluna-Galan C., Izquierdo-Aranda L., Adam R., Cabrero-Antonino J.R. Catalytic reductive alcohol etherifications with carbonyl-based compounds or CO₂ and related transformations for the synthesis of ether derivatives // *ChemSusChem*. 2021. V.14. P. 3744—3784. DOI: [10.1002/cssc.202101184](https://doi.org/10.1002/cssc.202101184)
5. Bukhtiyarova M.V., Bulavchenko O.A., Bukhtiyarov A.V., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A. Selective hydrogenation of 5-acetoxymethylfurfural over Cu-based catalysts in a flow reactor: Effect of Cu-Al layered double hydroxides synthesis conditions on catalytic properties // *Catalysts* 2022. V. 12. ID 878. P. 14. DOI: [10.3390/catal12080878](https://doi.org/10.3390/catal12080878)

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ СКОРЛУПЫ ОРЕХА МАКАДАМИЯ В
ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ Fe, Co, Ni**

Соколовский П.В., Власова Е.А., Медведев А. А., Грейш А.А.

**CATALYTIC PYROLYSIS OF MACADAMIA NUT SHELLS IN THE
PRESENCE OF FE, CO, NI OXIDES**

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва

E-mail: carbsorb@gmail.com

В условиях глобального изменения климата и уменьшения запасов ископаемых ресурсов все острее встает вопрос о возможном использования альтернативных и возобновляемых источников органического сырья [1, 2]. Биомасса растительного происхождения может служить ценным сырьем для производства различных органических веществ, а также энергоносителей [3, 4].

Современные методы переработки биомассы с образованием различных классов органических соединений включают: пиролиз, газификацию, ферментацию, гидротермальную конверсию и иные термохимические и биохимические процессы, позволяющие получать бионефть, биоуголь, биодизель и другие ценные химические продукты. Регулирование таких параметров процесса, как вид сырья, температурный диапазон, характер носителя, тип используемого катализаторов, позволяет направить процесс переработки биомассы в нужном направлении, в зависимости от поставленных задач [5].

В настоящей работе в качестве исходной биомассы использовали скорлупу ореха макадамия (MNS). Исходное сырье сначала нагревали до 200°C со скоростью нагрева 6.7°C/мин, затем выдерживали при температуре 200°C в течение 30 мин. На втором этапе пиролиза материал нагревали до 650°C со скоростью нагрева 5.5°C/мин в течение 110–120 мин, после достижения максимальной температуры 650°C нагрев прекращали и осуществляли постепенное охлаждением реакционной системы. Были использованы различных условиях проведения пиролитического эксперимента:

1. Пиролиз в токе N₂. Предварительно измельченный образец сырья массой 10 г загружали в реактор и подвергали пиролизу по описанной выше методике.
2. Пиролиз в токе N₂ в присутствии монтмориллонитовой глины (ММТ). Предварительно измельченный образец биосырья массой 10 г смешивали с ММТ в массовом соотношении 1:1. Полученную смесь смачивали 10 мл воды до образования пастообразной массы, которую затем тщательно перемешивали до полного обволакивания поверхности сырья влажной глиной, после чего полученную смесь сырья с глиной подвергали пиролизу.

3. Третий режим пиролиза включал пиролиз с добавлением ММТ в атмосфере воздуха. Предварительно измельченный образец сырья массой 10 г смешивали с ММТ в массовом соотношении 1:1. Полученную смесь смачивали 10 мл воды до образования пастообразной массы, затем смесь перемешивали до полного обволакивания поверхности сырья глиной и эту смесь подвергли пиролизу.

4. Четвертый режим пиролиза использовались каталитические системы с оксидными катализаторами: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MMT}$, CoO/MMT , NiO/MMT . Предварительно измельченный образец биомассы массой 10 г смешивали с предварительно приготовленными нанесенными катализаторами в массовом соотношении 1:1. Полученную смесь смачивали 10 мл воды до образования пастообразной массы, затем смесь перемешивали до полного обволакивания поверхности сырья глиной и эту смесь подвергли пиролизу.

Для получения каталитических систем, применяемых в четвертом режиме пиролиза, использовали следующие прекурсоры: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 . Каталитические системы наносили на поверхность ММТ методом пропитки по влагоемкости из растворов соответствующих солей.

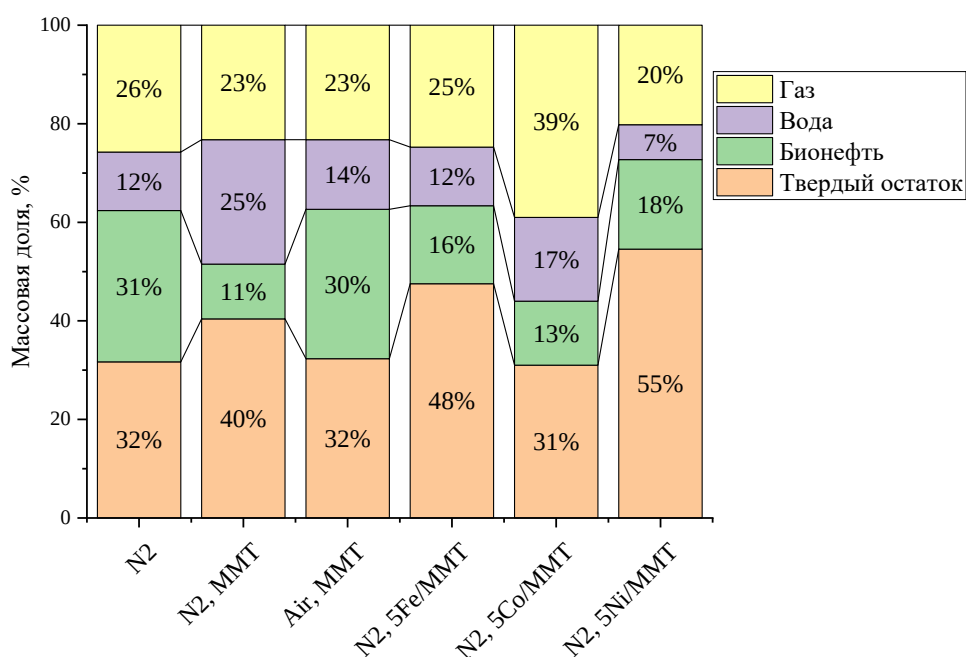


Рис. 1. Материальный баланс полученных фракций при различных режимах пиролиза MNS.

С помощью качественного хромато масс-спектрометрического анализа установили структуры основных пиков. Результаты качественного ГХ-МС анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты ХМ-МС анализа жидкой фракции.

№	Название	Молекулярная формула
1	Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$
2	Гидроксипропан-2-он	$C_3H_6O_2$
3	Пропионовая кислота	$C_3H_6O_2$
4	1-гидрокси-2-бутанон	$C_4H_8O_2$
5	2-метоксифенол	$C_7H_8O_2$
	3-метоксифенол	
6	2-метокси-4-метилфенол	$C_8H_{10}O_2$
	4-этил-2-метоксифенол	
7	1,4-диметокси-2-метилфенол	$C_9H_{12}O_2$

После определения качественного состава основных компонентов жидких продуктов пиролиза было определено содержание основных компонентов в продуктах пиролиза в каждом из проведенных опытов. С помощью ГЖХ анализа было установлено, что в продуктах пиролиза содержится, по крайней мере, семь веществ, которые обладают относительно высокой концентрацией (Табл.1). Вместе с тем было обнаружено, что содержание указанных веществ в продуктах пиролиза зависит от условий проведения пиролитического эксперимента.

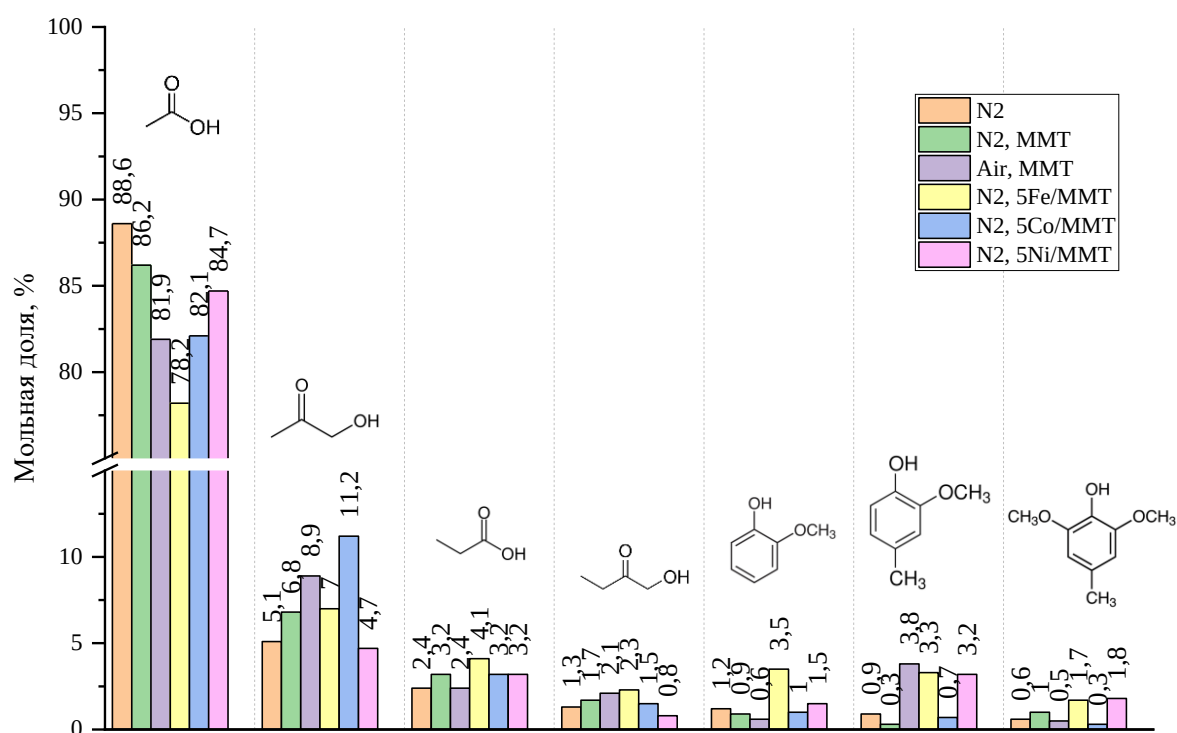


Рис. 2. Результаты количественного ГХ-МС анализа образцов бионефти, полученной при пиролизе скорлупы макадамии.

В результате исследования легкой фракция продуктов пиролиза MNS установлено:

- Наиболее высокий выход бионефти наблюдается при проведении пиролиза в токе N_2 без использования ММТ и с ММТ в атмосфере воздуха.
- Введение катализаторов, нанесенных на ММТ, снижает образование жидкой фракции, способствуя образованию углей (Fe, Ni-катализаторы), либо процессу газификации (Co-катализатор).
- Основным компонентом жидких продуктов пиролиза является уксусная кислота, ее содержание в продуктах превышает 70 %.
- Содержание структурных изомеров гидроскипропан-2-она и пропионовой кислоты варьируется от 6 до 14.5%. Наиболее высокий выход наблюдается в пробе MNS с использованием катализатора CoO/ММТ.
- Максимальный выход 1-гидрокси-2-бутанона (более 2%) наблюдается в опыте с использованием тока азота с ММТ и Fe_2O_3 /ММТ.
- Максимальный выход фенольных фракций (6—7%) наблюдается в MNS при использовании катализаторов Fe_2O_3 /ММТ и NiO/ММТ.

Литература:

1. Hao J., Xu F., Yang D., Wang B., Qiao Y., Tian Y. Analytical pyrolysis of biomass using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2025. V. 208. ID 115090. DOI: [10.1016/j.rser.2024.115090](https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115090)
2. He M., Sun Y., Han B. Green carbon science: efficient carbon resource processing, utilization, and recycling towards carbon neutrality // *Angewandte Chemie*. 2022. V. 134(15). ID e202112835. DOI: [10.1003/anie.202112835](https://doi.org/10.1003/anie.202112835)
3. Kalak T. Potential use of industrial biomass waste as a sustainable energy source in the future // *Energies*. 2023. V. 16(4). P. 1783. DOI: [10.3390/en16041783](https://doi.org/10.3390/en16041783)
4. Saleem M. Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source // *Heliyon*. 2022. V. 8(2). ID e08905. DOI: [10.1016/j.heliyon.2022.e08905](https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e08905)
5. Dada T.K., Sheehan M., Murugavelh S., Antunes E. A review on catalytic pyrolysis for high-quality bio-oil production from biomass // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2023. V. 13(4). P. 2595—2614. DOI: [10.1007/s13399-021-01391-3](https://doi.org/10.1007/s13399-021-01391-3)

**РОЛЬ РАЗВИТОЙ СИСТЕМЫ ТРАНСПОРТНЫХ ПОР В ПОЛУЧЕНИИ
ТВЕРДЫХ ПАРАФИНОВ СИНТЕЗОМ ФИШЕРА–ТРОПША**

**Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Галкин А.С., Урванов С.А.,
Мордкович В.З.**

**THE ROLE OF A DEVELOPED SYSTEM OF TRANSPORT PORES IN THE
PRODUCTION OF SOLID PARAFFINS BY THE FISCHER–TROPSCH SYNTHESIS**

НИЦ «Курчатовский институт»—ТИСНУМ, Москва

E-mail: sinevalv@tisnum.ru

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) является альтернативным способом получения углеводородов, в том числе высокомолекулярных [1]. Особо чистые синтетические высокомолекулярные парафины — ценное сырье для нефтехимии, в том числе для производства лекарств и косметики. В качестве катализаторов СФТ чаще всего используют Со или Fe, нанесенные на оксидный носитель, среди которых одним из наиболее распространенных является Al_2O_3 . Со катализаторы на его основе достаточно хорошо изучены, однако до сих пор представляют интерес для исследования и усовершенствования [2].

Одна из основных задач носителя заключается в формировании и распределении частиц Со на его поверхности, которые определяют активность и селективность катализатора. Немаловажную роль в этом играет пористая система — распределение пор по размеру и их объем. Для получения высокомолекулярных продуктов в первую очередь необходима хорошо развитая система транспортных пор (диаметром > 20 нм). Таким образом, целью работы являлось исследование свойств Со катализатора СФТ на основе Al_2O_3 с развитой системой мезо- и макропор.

Гранулы Al_2O_3 с развитой системой мезо- и макропор были приготовлены из смеси бемитов Pural SB и Pural TM-50 с микрокристаллической целлюлозой и жидкой фазой с последующим формованием экструзией и термообработкой при $600^\circ C$. Со наносили пропиткой. Условия дополнительных обработок носителя и содержание Со приведены в табл. 1. Здесь же приведен объем мезо- и макропор полученных носителей и катализаторов, которые определяли соответственно низкотемпературной сорбцией азота и по влагоемкости.

Катализатор А-2 отличался тем, что после нанесения 3% Со его прокаливали при $750^\circ C$ в течение 21 ч. После такой обработки гранулы приобрели синее окрашивание, как видно на микрофотографии на рис. 1а. Наличие шпинели подтверждается спектром поглощения, полученным УФ-видимой спектроскопией (рис. 1б). На эти гранулы было нанесено 20% Со. Для сравнения были приготовлены катализаторы, один из носителей для которых был прокален в тех же условиях, что и для получения Co_2AlO_4 (А-3), на

другой было предварительно нанесено 3% Со без обработки при 750°C (А-4). Брутто формулы исходного и прокаленного Al_2O_3 , полученные по ТГА, значительно отличаются по количеству ОН-групп и кристаллизационной воды: $\text{Al}_2\text{O}_{2.89}(\text{OH})_{0.211} \cdot 0.413\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_{2.95}(\text{OH})_{0.107} \cdot 0.181\text{H}_2\text{O}$, соответственно.

В проточный реактор загружали 7.5 см³ катализатора. Перед синтезом его активировали в токе H_2 при 400°C. СФТ проводили в токе синтез-газа ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$, О.С. = 250 ч⁻¹) при 1—3 МПа в диапазоне 170—220°C. Отбор проб восков для определения состава и вероятности роста цепи осуществляли при конверсии СО равной 40%. Состав углеводородов C_{5+} определяли хроматографически. Вероятность роста цепи и долю углеводородов C_{35+} рассчитывали по уравнению Флори [3].

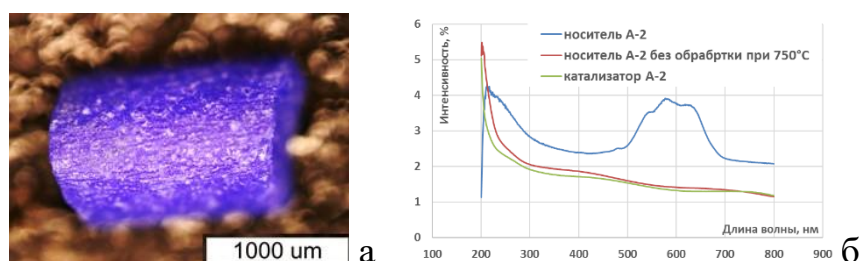


Рис. 1. Гранула носителя А-2: данные оптической микроскопии (а) и УФ-видимой спектроскопии поглощения (б)

Как видно из табл. 1, обработка Al_2O_3 при 750°C привела к увеличению объема мезопор с 0.59 до 0.67—0.70 см³/г и незначительному снижению — макропор (с 0.74 до 0.66—0.70 см³/г). Нанесение кобальта уравнило отличия: объем мезопор снизился до 0.37—0.41 см³/г, а макропор — до 0.42—0.45 см³/г для всех катализаторов. Наличие крупных пор диаметром 15—100 мкм хорошо проиллюстрировано на изображениях СЭМ и оптической микроскопии, приведенных на рис. 2.

Таблица 1. Условия дополнительных обработок носителя, содержание Со и объем мезо- и макропор в носителе и катализаторе.

Катализатор	Носитель		[Со], мас. %	Объем макропор, см ³ /г		Объем мезопор, см ³ /г	
	[Со], мас.%	Т _{обр.} , °С		Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
А-1	0	—	20	0.74	0.45	0.59	0.40
А-2	3	750	20	0.70	0.45	0.67	0.37
А-3	0	750	20	0.66	0.45	0.70	0.41
А-4	0	—	23	0.66	0.42	0.70	0.40

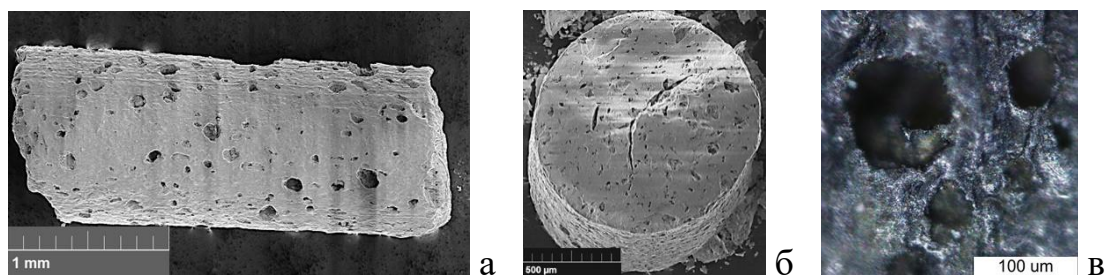


Рис. 2. Поверхность гранулы катализатора А-1: а) образующая и б) торцевая поверхность (СЭМ), в) образующая поверхность (оптическая микроскопия).

Все катализаторы были активны в СФТ в течение 100 ч тестирования в режиме пуск-остановка. Как видно из данных в табл. 2, прокаливание Al_2O_3 при 750°C привело к увеличению выхода углеводородов C_{5+} с 66 до 76—77 г/м³. Прокаливание в этих условиях, сопровождающееся образованием шпинели, такому эффекту не способствовало. Во всех случаях увеличение давления синтеза приводило к снижению этого показателя. Селективность образования углеводородов C_{5+} мало зависела от условий обработки Al_2O_3 , но снижалась при повышении давления с 1 до 3 МПа в присутствии всех катализаторов.

Таблица 2. Выход и селективность образования углеводородов C_{5+} , содержание в них *n*-парафинов, вероятность роста цепи и доля углеводородов C_{35+} , рассчитанная по уравнению Флори (конверсия $\text{CO} \sim 40\%$)

Катализатор	Р, МПа	$\text{S}_{\text{C}_{5+}}$, %	$\text{V}_{\text{C}_{5+}}$, г/м ³	$[\text{n-C}_{5+}]$, мас.%	Вероятность роста цепи	$[\text{n-C}_{35+}]$, мас.%
А-1	1	83	66	92	0.87	5
	2	81	61	90	0.86	3
	3	79	56	82	0.91	15
А-2	1	84	69	92	0.90	11
	2	83	67	87	0.89	9
	3	81	61	78	0.90	11
А-3	1	84	77	91	0.86	3
	2	83	68	87	0.93	24
	3	80	68	80	0.96	34
А-4	1	86	76	89	0.93	24
	2	82	72	82	0.94	28
	3	78	64	75	0.95	32

Содержание *n*-парафинов в углеводородах C_{5+} также мало зависело от условий подготовки носителя (табл. 2), однако снижалось с 89—92 до 75—82 мас.% при повышении давления синтеза с 1 до 3 МПа. Вероятность роста цепи и доля углеводородов C_{35+} были наибольшими в присутствии катализаторов на основе Al_2O_3 , прокаленного при 750°C и не содержащего шпинель, и увеличивались с повышением давления синтеза до соответственно 0.95—0.96 и 32—34 мас.% при 3 МПа.

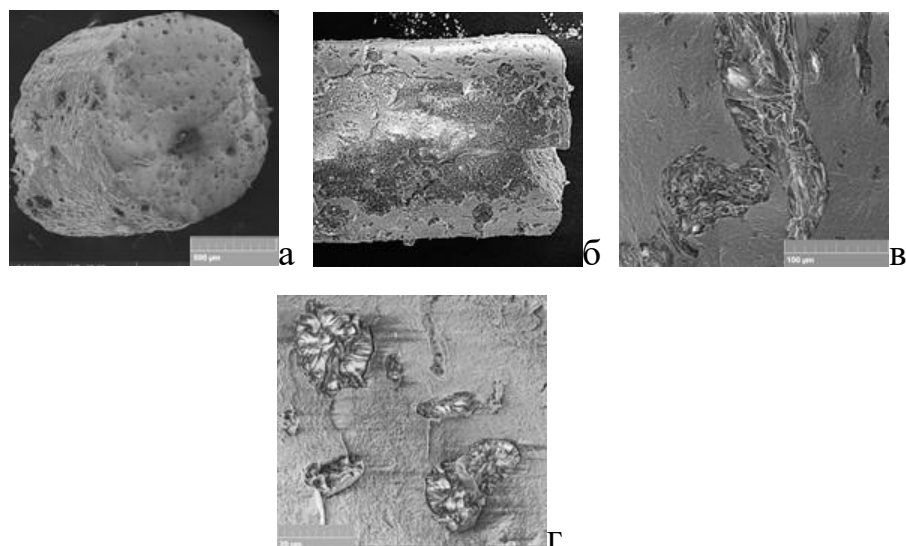


Рис. 3. Поверхность гранул катализатора после синтеза (СЭМ): а) внешняя поверхность, б), в) продольный срез, г) поперечный срез.

Поверхность гранул катализаторов, выгруженных после СФТ, была плотно покрыта губчатой структурой, предположительно восками (рис. 3а). Они же заполнили поры (рис. 3б,в,г). Данные РФА подтвердили это предположение: на дифрактограммах катализаторов после синтеза присутствуют хорошо охарактеризованные острые пики в области 21 и 24 град, которые присутствовали и на дифрактограмме восков, полученных СФТ в их присутствии. Таким образом, в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия с развитой системой мезо- и макропор образуются воски, характеризующиеся высокой степенью кристалличности. Причем наличие твердых парафинов на внешней и внутренней поверхности катализатора не приводит к его деактивации.

Полученные в присутствии наиболее перспективных катализаторов А-3 и А-4 углеводороды C_{5+} состоят преимущественно из линейных парафинов и содержат до 34 мас.% углеводородов C_{35+} , которые образуются с вероятностью 95—96% и характеризуются высокой степенью кристалличности при относительно низком давлении синтеза. Такие показатели достигнуты благодаря наличию хорошо развитой системы мезо- и макропор на поверхности оксида алюминия.

Литература

1. Apolinar-Hernández J.E., Bertoli S.L., Riella H.G. An overview of low-temperature Fischer-Tropsch synthesis: Market conditions, raw materials, reactorsm scale-up, process intensification, mechanism and outlook // *Energy & Fuels*. 2023. V. 38(1). P. 1—28. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.3c02287](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c02287)

2. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Оксид алюминия в формировании активных центров кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша // *Кинетика и Катализ*. 2024. Т. 65. С. 595—608. DOI: [10.31857/S0453881124060016](https://doi.org/10.31857/S0453881124060016)
3. Flory P.J. Molecular size distribution in linear condensation polymers // *Journal of the American Chemical Society*. 1936. V. 58(10). P. 1877—1885. DOI: [10.1021/ja01301a016](https://doi.org/10.1021/ja01301a016)

СИНТЕЗ ОКСИМЕТИЛЕНОВЫХ ЭФИРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

Черепанова А.Д., Дементьев К.И., Лядов А.С., Храпов А.Г., Максимов А.Л.
**SYNTHESIS OF OXYMETHYLENE ETHERS WITH VARIOUS TERMINAL
GROUPS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: cherepanova@ips.ac.ru

Разработка новых низкоуглеродных горюче-смазочных материалов является актуальной задачей на текущий момент в свете усугубляющихся экологических проблем, связанных с использованием ископаемого сырья и продуктов его переработки. В качестве альтернативных компонентов топлив и масел могут рассматриваться оксиметиленовые эфиры (ОМЭ), поскольку они могут быть получены из возобновляемого сырья: биоспиртов и формальдегида [1]. Последний, как известно, является продуктом парциального окисления метанола, который может быть получен из CO_2 [2]. К спиртам, которые могут быть получены из биомассы, помимо метанола и этанола, также могут быть отнесены пропанола, бутанола, пентанола [3-4], в связи с чем получаемые ОМЭ могут иметь различные концевые группы. Разнообразие спиртовых компонентов при получении ОМЭ обеспечивает вариативность их свойств [5], что способствует более широкому внедрению в промышленность.

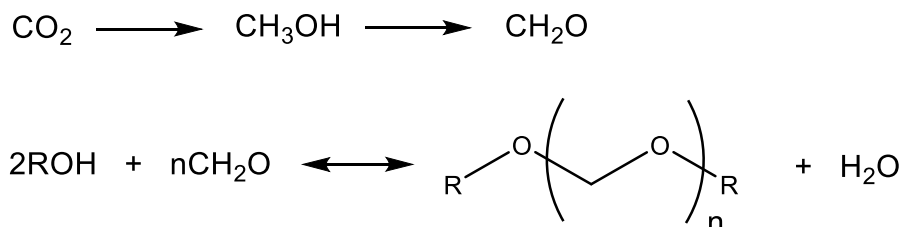


Рис. 1. Схема получения ОМЭ.

Дополнительное преимущество при использовании ОМЭ в качестве компонентов топлив заключается в их более чистом и полном сгорании в двигателе в отличие от углеводов за счет наличия связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в структуре [6].

Научные работы в данной области, в основном, посвящены получению ОМЭ с метильными концевыми группами. Однако, их физико-химические свойства не попадают в нормы, предъявляемые для моторных и, в частности, дизельных топлив, что сильно ограничивает область применения таких ОМЭ. В связи с этим, возникает интерес к исследованию процессов получения ОМЭ с другими концевыми группами.

В рамках настоящей работы были получены ОМЭ из 13 различных спиртов. Длина и строение спирта практически не влияют на его реакционную способность в

реакциях ацетализации с формальдегидом. Исключением является циклогексанол, которому соответствует наименьший выход ОМЭ (рис. 2), что можно объяснить различиями термодинамических параметров процесса. Основным побочным продуктом во всех случаях являются полуацетали (гемиформали), другие побочные продукты, а именно сложные эфиры муравьиной кислоты были зафиксированы лишь в следовых количествах.

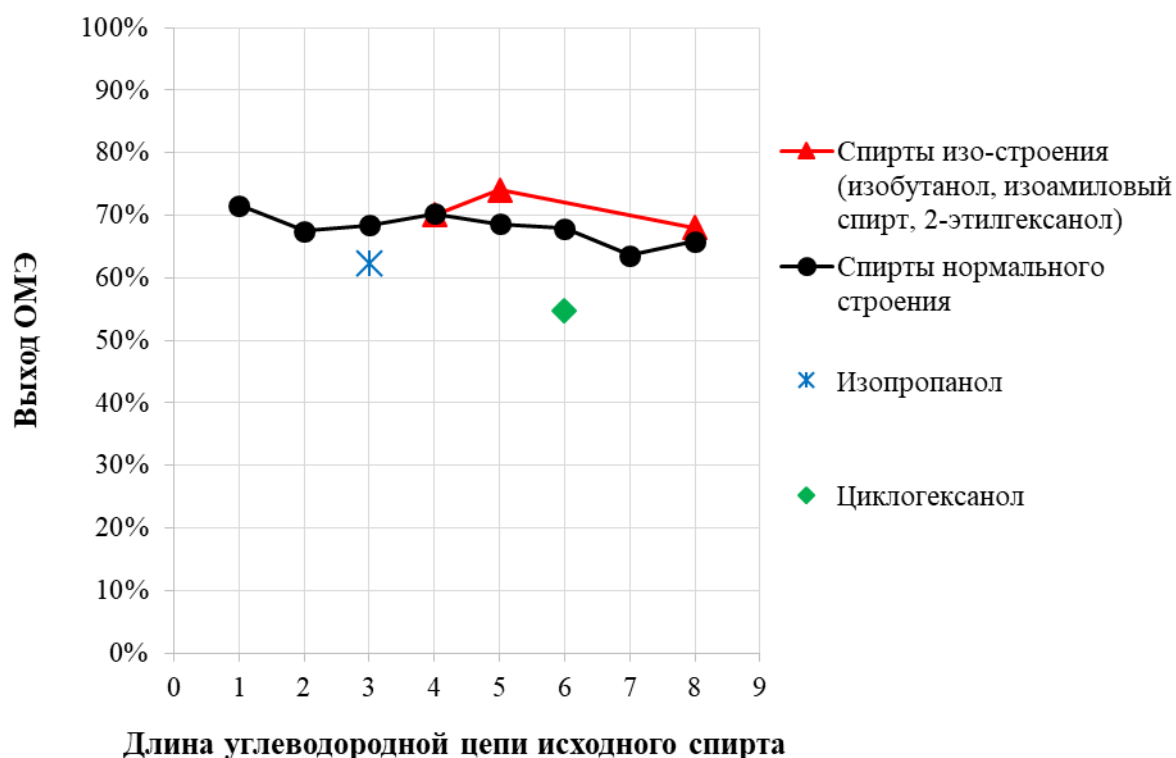


Рис. 2. Зависимость выхода ОМЭ от длины углеводородной цепи исходного спирта (синтезы проведены в герметичном автоклавном реакторе при 100°C, исходном давлении 8 бар, исходном мольном отношении спирта к мономерному формальдегиду 1:1 и катализе катионитом Amberlyst 36 dry в количестве 1% от массы спирта в течение 5 часов и в отсутствии растворителя; в качестве источника формальдегида использован триоксан).

Продemonстрировано влияние воды на химическое равновесие реакций образования ОМЭ из спиртов с разным молекулярным весом: наибольшее влияние вода оказывает на реакции образования ОМЭ из высокомолекулярных спиртов, практически полностью подавляя их. В таких системах происходит накопление только промежуточных полуацеталей, которые обнаруживаются с помощью анализа реакционной массы методом ^1H ЯМР. При этом в случае, например, изобутилового спирта накопление ОМЭ и гемиформалей происходит параллельно (рис. 3-4).

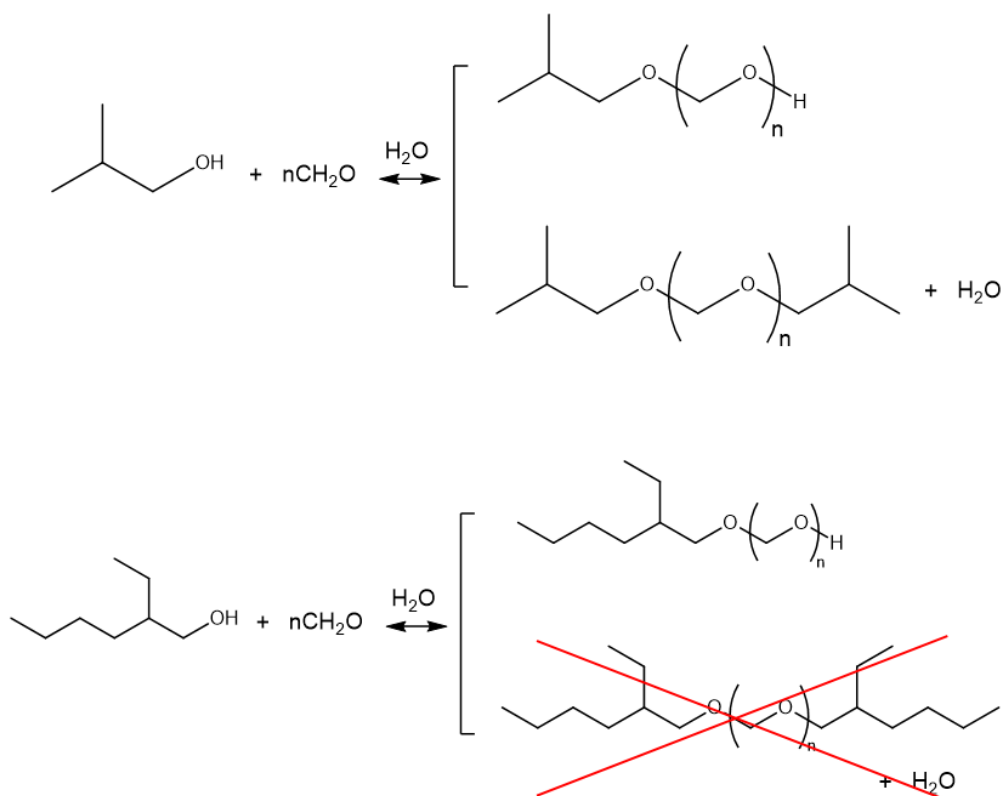


Рис. 3. Пути превращения спиртов в реакциях взаимодействия с формальдегидом в присутствии воды.

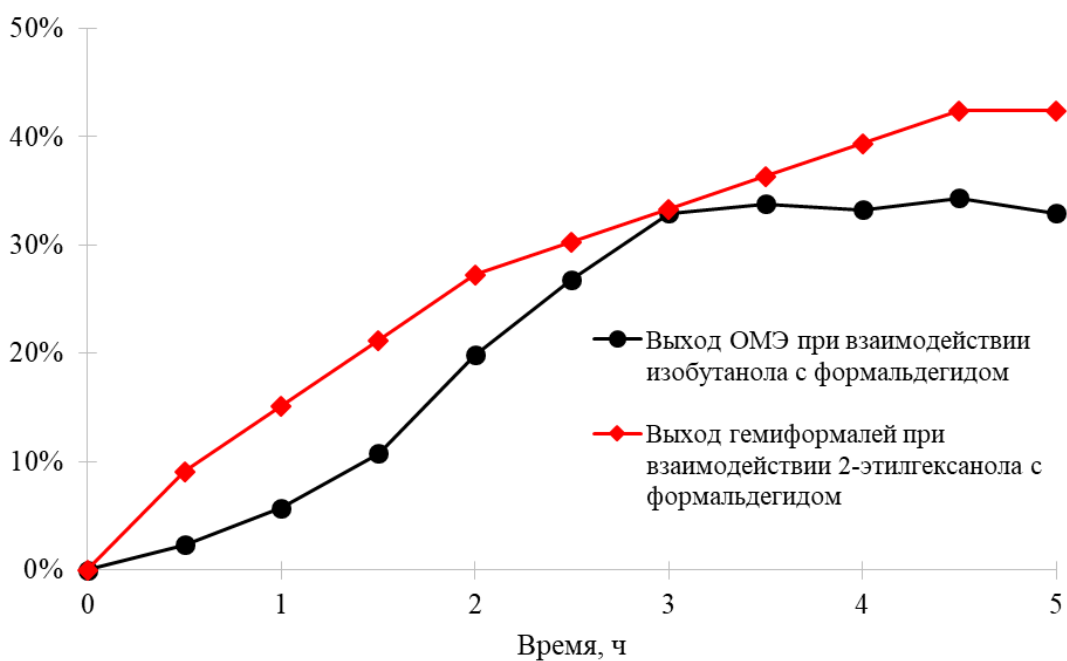


Рис. 4. Выходы продуктов реакций взаимодействия разных спиртов с формальдегидом в присутствии воды в условиях кипения при атмосферном давлении, исходном молярном соотношении спирт:формальдегид:вода 1:1:2 и катализе катионитом Amberlyst 36 dry в количестве 1 % от массы спирта.

Показана высокая эффективность синтеза ОМЭ из спиртов с длиной углеводородного радикала $\geq C4$ со смещением равновесия путем отгонки образующейся в ходе синтеза воды в виде азеотропа с растворителем или с исходным спиртом. Таким способом можно значительно сократить продолжительность процесса получения ОМЭ и увеличить их выход.

ОМЭ с 2-этилгексильными концевыми группами были использованы для получения основ низкотемпературных пластичных смазок, которые показали низкие значения эффективной вязкости при отрицательных температурах и высокую трибологическую активность в условиях граничного трения. В связи с этим данные ОМЭ могут применяться в рецептурах специальных смазочных материалов.

Таблица 1. Физико-химические свойства низкотемпературных жидкостей.

Состав композиции	Кинематическая вязкость, мм ² /с			Температура застывания, °С	Диаметр пятна износа, мм
	при 40°С	при 100°С	при минус 40°С		
100 мас.% ОМЭ	3.29	1.29	149.94	минус 92	0.86
100 мас.% ДОС	11.74	3.32	1392.3	минус 77	0.60
100 мас.% МС-20	355.47	25.76	-	минус 20	0.55
90 мас.% ОМЭ и 10 мас.% ДОС	3.72	1.39	185.28	минус 90	0.76
75 мас.% ОМЭ и 25 мас.% ДОС	4.45	1.59	265.61	минус 87	0.71
50 мас.% ОМЭ и 50 мас.% ДОС	6.32	2.05	475.2	минус 85	0.56
25 мас.% ОМЭ и 75 мас.% ДОС	8.90	2.58	833.18	минус 83	0.55
90 мас.% ОМЭ и 10 мас.% МС-20	5.96	1.58	297.79	минус 86	0.76
75 мас.% ОМЭ и 25 мас.% МС-20	7.37	2.25	1070.78	минус 79	0.72
50 мас.% ОМЭ и 50 мас.% МС-20	19.62	4.24	-	минус 49	0.62
25 мас.% ОМЭ и 75 мас.%. МС-20	68.27	9.43	-	минус 29	0.59

*ОМЭ с 2-этилгексильными концевыми группами (смесь олигомеров с $n = 1—5$);

**ДОС – диоктилсебагинат.

Также в ходе выполнения данной работы были получены смеси, содержащие несимметричные ОМЭ, то есть имеющие разные концевые группы. Для этого применяли два подхода: проведение реакции ацетализации формальдегида со смесью спиртов и переацетализацию симметричных ОМЭ. Подобное варьирование сырьевой базы дополнительно увеличивает потенциал применения ОМЭ. К примеру, метанол может быть вовлечен в процесс получения несимметричных ОМЭ, которые при этом будут иметь улучшенные свойства, по сравнению с симметричными диметиловыми ОМЭ, в частности, низкотемпературные. Таким образом, широкая сырьевая база в совокупности

с различными подходами к синтезу ОМЭ открывают широкий потенциал для внедрения данных низкоуглеродных материалов в различные сферы промышленности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Литература

1. Bhatelia T., Lee W.J., Samanta C., Patel J., Bordoloi A., Asia-Pacific J. Processes for the production of oxymethylene ethers: Promising synthetic diesel additives // *Chemical Engineering*. 2017. V. 12. P. 827—837. DOI: [10.1002/apj.2119](https://doi.org/10.1002/apj.2119)
2. Bowker M. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation // *ChemCatChem*. 2019. V. 11. P. 4238—4246. DOI: [10.1002/cctc.201900401](https://doi.org/10.1002/cctc.201900401)
3. Melikoglu M., Singh V., Leu S.-Y., Webb C., Lin C.S.K. Biochemical production of bioalcohols. Handbook of Biofuels Production. 2e. Elsevier Ltd. 2016. P. 237—258. DOI: [10.1016/B978-0-08-100455-5.00009-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00009-6)
4. Sun D., Sato S., Ueda W., Primo A., Garcia H., Corma A. Production of C₄ and C₅ alcohols from biomass-derived materials // *Green Chemistry*. 2016. V. 18(9). P. 2579—2597. DOI: [10.1039/C6GC00377J](https://doi.org/10.1039/C6GC00377J)
5. Bartholet D.L., Arellano-Treviño M.A., Chan F.L., Lucas S., Zhu J., John P.C.St., Alleman T.L., McEnally Ch.S., Pfefferle L.D., Rudde D.A., Windom B., Foust Th.D., Reardon K.F. Property predictions demonstrate that structural diversity can improve the performance of polyoxymethylene ethers as potential bio-based diesel fuels // *Fuel*. 2021. V. 295. ID 120509. DOI: [10.1016/j.fuel.2021.120509](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120509)
6. Liu J., Wang L., Wang P., Sun O., Liu H., Meng Z., Zhang L., Ma H. An overview of polyoxymethylene dimethyl ethers as alternative fuel for compression ignition engines // *Fuel*. 2022. V. 318. ID 123582. DOI: [10.1016/j.fuel.2022.123582](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123582)

**ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО КЕРОСИНА ИЗ
ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ**

Яковенко Р.Е.¹, Аглиуллин М.Р.², Чемес А.А.¹, Антонов Д.В.³, Стрижак П.А.³
**PRODUCTION OF SYNTHETIC KEROSENE FROM RENEWABLE
FEEDSTOCK**

¹*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова, Новочеркасск*

E-mail: jakovenko39@gmail.com

²*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа*

³*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск*

Ужесточение экологических требований Международной организации гражданской авиации (ИКАО), направленных на сокращение выбросов CO₂, вынуждает авиаотрасль переходить на экологичные альтернативы нефтяному авиакеросину. Перспективное решение — использование SAF-топлива (Sustainable Aviation Fuel), производимого по технологии FT-SPK. Технологический процесс включает три ключевые стадии: получение синтез-газа из возобновляемого сырья (биомасса), синтез Фишера-Тропша (СФТ), гидрооблагораживание керосиновой фракции. В ЮРГПУ(НПИ) осуществляются исследования, направленные на разработку технологии SAF-керосина. Показана возможность получения синтез-газа из отходов сельского хозяйства (опилки сосновых пород, лузга подсолнечника) на лабораторных установках газификации. Для наработки опытных партий создан пилотный комплекс с 6-метровым реактором СФТ. На указанном оборудовании синтезирована опытная партия керосина (5 л) с использованием гибридного катализатора Co/SiO₂/ZSM-5/Al₂O₃ (условия: 2 МПа, ОСГ 1000 ч⁻¹, 250°C). Первичная керосиновая фракция (140—250°C) имела температуру потери текучести –51°C, что не соответствует авиационным нормам. Для улучшения низкотемпературных свойств и снижения доли непредельных углеводородов полученную керосиновую фракцию подвергали изопарафинизации на Pt/SAPO-11 катализаторе при давлении 3 МПа, ОСПС 1—3 ч⁻¹ и температуре 260—300°C. Гидроизомеризация керосиновой фракции (140—250°C) позволило достичь выхода целевого продукта 97% с температурой потери текучести ниже минус 80°C. Полученное топливо характеризуется уникальным составом (>96% алканов, преимущественно изостроения) и практически полным отсутствием сернистых соединений и ароматических углеводородов, что обеспечивает низкие выбросы SO_x/NO_x, и высокую теплоту сгорания (44.1 МДж/кг). В оптимальных технологических условиях бала наработана опытная партия керосина (3.5 л), определены ее основные физико-химические свойства. Опытная партия керосина была передана в лабораторию

моделирования процессов тепломассопереноса Томского политехнического университета для проведения испытаний на экспериментальном стенде для проведения комплексных огневых стендовых испытаний (ОСИ) при сжигании жидких топлив в малоразмерных газотурбинных двигателях по дроссельным характеристикам, тяго-экономических параметров, шуму и вибрациям, эмиссионным характеристикам. Обобщение полученных результатов будет представлено в докладе.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ 23-73-10108.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ГИДРОТАЛЬКИТОПОДОБНЫХ ГИДРОКСИДОВ Al, Mg, Ni: ВЛИЯНИЕ
СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ НА ТЕКСТУРУ И РЕЗУЛЬТАТЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ
КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ**

Дедов А.Г.^{1,2}, Доктев А.С.^{1,2}, Садовников А.А.¹, Ермаков Е.В.¹

**CATALYTIC MATERIALS BASED ON HYDROTALCITE-LIKE
HYDROXIDES OF Al, Mg, Ni: INFLYENCE OF NICKEL CONTENT ON TEXTURE
AND RESULTS OF METHANE DRY REFORMING TO SYNTHESIS GAS**

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

E-mail: al57@ips.ac.ru

²*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва*

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ (УКМ, уравнение 1) — перспективный процесс получения водородсодержащих газов, позволяющий утилизировать парниковые газы — CH₄ и CO₂, а также получать синтез-газ из биогаза — возобновляемого сырьевого источника.



Получаемый в процессе УКМ синтез-газ с соотношением H₂/CO = 1 может использоваться в качестве топлива, как сырьё для получения диметилового эфира, углеводородов по Фишеру-Тропшу, продуктов гидроформилирования, как восстановитель в металлургических процессах.

В ряде публикаций отмечены достоинства использования в качестве катализаторов УКМ никель- и кобальтсодержащих оксидных систем на основе слоистого алюмомагниевого гидроксида структуры гидроталькита [1—3]. В то же время, влияние различного содержания никеля на эффективность в УКМ катализаторов на основе алюмомагниевого гидроталькита при относительно низком (не более 3 мас.%) содержании никеля изучено недостаточно. Большинство известных публикаций описывает результаты, полученные при фиксированном, более высоком содержании никеля.

Целью настоящей работы является установление влияния на результаты УКМ и свойства отработанных катализаторов количества никеля, введенного на стадии синтеза, в предшественник катализатора — никельсодержащий алюмомагниевого гидроталькит — при содержании никеля в каталитическом материале не более 3 мас.%.

Предшественники катализаторов, никельсодержащие алюмомагниевого гидроксоли гидроталькитоподобной структуры, Ni_xMg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·zH₂O, где x = 0.035, 0.105, 0.175, синтезировали методом pH контролируемого соосаждения из водных растворов реагентов. Перед использованием в катализе материалы нагревали в муфельной печи до 900°C и отжигали в течение 2ч. Согласно [20], прокаливание при

данной температуре необходимо для образования материала стабильной структуры. Катализаторы далее обозначены 1NiГТ, 3NiГТ, 5NiГТ. Цифры соответствуют заданному при синтезе количеству никеля в мас.% от суммарной массы никеля, алюминия и магния в образцах. Эта величина не должна меняться в результате изменений фазового состава и массы материалов при их термической обработке и использовании в катализе. В табл. 1 приведены данные рентгенофлуоресцентного анализа, показывающие содержанию никеля в каталитических материалах, полученных после их прокаливания при 900°C.

Таблица 1. Содержание никеля в каталитических материалах, полученных после прокаливания при 900°C.

1NiГТ	3NiГТ	5NiГТ
Содержание Ni, мас.% $\pm$ 0.1%		
0.7	1.8	2.9
Содержание Ni, мас.% $\pm$ 0.1% от суммарной массы Mg, Ni, Al		
1.3	3.1	4.9

Фазовый состав 1NiГТ, 3NiГТ, 5NiГТ по данным рентгеновской дифрактометрии идентичен и характеризуется рефлексами Al_2MgO_4 идентичными Al_2NiO_4 и MgO , идентичными твёрдому раствору $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$ [2, 3]. Термопрограммированное восстановление водородом 1NiГТ, 3NiГТ и 5NiГТ показало наличие малоинтенсивного поглощения водорода с максимумом при 300°C соотносим с восстановлением оксида никеля, и интенсивное поглощение водорода выше 700°C, обусловленное восстановлением ионов никеля в составе твёрдого раствора с оксидом магния или никельсодержащих шпинелей.

Результаты УКМ при варьировании температуры в реакторе приведены в табл. 2. Катализаторы при 900°C показали высокие выходы целевых продуктов. Снижение температуры вело к уменьшению степени конверсии реагентов и выхода целевых продуктов. Но даже при 600°C сохранялся заметный выход синтез-газа. Повторный нагрев до 900°C приводил к воспроизведению первоначальных результатов. Уменьшение содержания никеля в катализаторах с 2.9 до 1.8 и 0.7 мас.% в целом, сопровождалось некоторым уменьшением выходов синтез-газа. Но производительность по целевым продуктам, л/ч в расчёте на 1 г никеля, содержащегося в катализаторах, существенно возрастала с уменьшением содержания никеля (см. табл. 2).

Таблица 2. Результаты УКМ, полученные при варьировании температуры

№ опыта	Т, °С	Конверсия, %		Выход, %		Производительность, л в ч/г Ni	
		CH ₄	O ₂	H ₂	CO	H ₂	CO
5NiГТ							
1	900	94	98	94	95	486	491
2	800	88	93	88	91	455	471
3	700	67	76	65	70	336	362
4	600	36	45	31	33	160	171
5	900	93	96	93	95	481	491
3NiГТ							
6	900	89	97	89	93	742	775
7	800	76	85	76	80	633	667
8	700	49	63	46	50	383	417
9	600	18	35	15	19	125	158
10	900	89	95	89	92	742	767
1NiГТ							
11	900	90	96	89	93	1907	1993
12	800	81	88	81	84	1736	1800
13	700	54	67	51	57	1093	1221
14	600	23	37	19	22	407	471
15	900	91	95	91	93	1950	1993

При температуре 900°C, обеспечившей более высокие и мало зависящие от содержания Ni выходы синтез-газа, исследовалось влияние продолжительности эксперимента на выход продуктов УКМ. 5NiГТ на протяжении 69 ч показал высокие выходы CO 94—97% и водорода 92—96%. Выходы продуктов, наблюдавшиеся при длительном испытании 3NiГТ и 1NiГТ незначительно уступали значениям для 5NiГТ. При этом производительность по целевым продуктам, л/ч в расчёте на 1г никеля, содержащегося в катализаторах, существенно возрастала с уменьшением содержания никеля: для 1NiГТ (0,7% Ni) — 1800—1900, для 5NiГТ (2,9% Ni) — 470—500. По данным ТГА отработанные при 900°C катализаторы характеризовались различным значением потери массы (% мас.) при 350—800°C, характерном для сгорания углеродных отложений: 5NiГТ — 5,1%; 3NiГТ — 3,7%; 1NiГТ — 0,9%. То есть, катализаторы с меньшим содержанием никеля были менее подвержены зауглероживанию. Дифрактограмма отработанного 5NiГТ содержит рефлексы Al₂MgO₄ возможно, с примесью изоморфного Al₂NiO₄, а также MgO или твёрдого раствора Mg(AlNi)O, металлического никеля и графита. Размеры частиц никеля по формуле Шеррера составили 20 и 37 нм. Дифрактограммы 3NiГТ и 1NiГТ содержали те же рефлексы, но менее интенсивные, что не позволило оценить размеры частиц никеля.

Исследование отработанных при 900°C катализаторов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) выявило различия в их текстуре (рис. 1). На микрофотографии 5NiГТ видны наноразмерные частицы Ni, инкорпорированные в слоистую гидроталькитоподобную матрицу. На микрофотографиях 3NiГТ и 1NiГТ наблюдается однородная структура материала, в которой затруднительно зафиксировать металлический Ni.

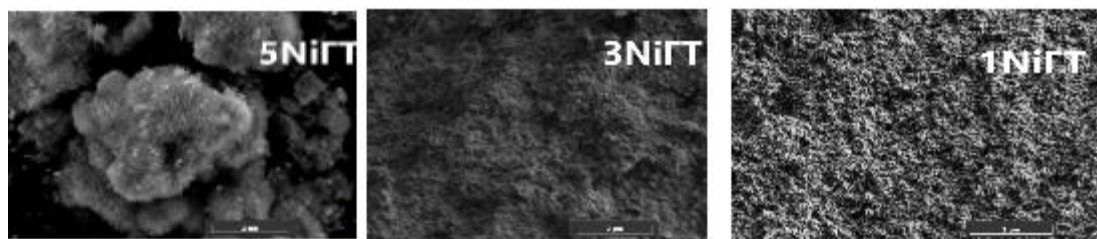


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии катализаторов, отработанных при 900°C.

Таким образом, уменьшение содержания никеля увеличивает производительность никелевых активных центров по CO и H₂ и влияет на текстурные характеристики отработанных катализаторов. Катализатор, содержащий 29 мас.% Ni, стабилен на протяжении 69 ч, но в большей степени подвержен зауглероживанию. Катализаторы, содержащие 0,7 мас.% и 1,8 мас.% никеля менее подвержены зауглероживанию и показывают высокие выходы CO и H₂.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 23-13-00098) и государственного задания ИИХС РАН, с использованием оборудования ЦКП ИИХС РАН, ЦКП ФМИ ИОНХ РАН; ЦКП Губкинского университета.

Литература

1. Моисеев И.И., Локтев А.С., Шляхтин О.А., Мазо Г.Н., Дедов А.Г. Новые подходы к созданию никелевых, кобальтовых и никель-кобальтовых катализаторов кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59(8). С. 833—859. DOI: [10.53392.00282421-2019-59-8-833](https://doi.org/10.53392.00282421-2019-59-8-833)
2. de Vasconcelos B. R., Minh D. P., Lyczko N., Phan Th.S., Sharroch P., Nzihou A. Upgrading greenhouse gases (methane and carbon dioxide) into syngas using nickel-based catalysts // *Fuel*. 2018. V. 226. P. 195—203. DOI: [10.1016/j.fuel.2018.04.017](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.017)
3. Serrano-Lotina A., Martin A.J., Folgado M.A., Daza L. Dry reforming of methane to syngas over La-promoted hydrotalcite clay-derived catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. V. 37(17). P. 12342—12350. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2012.06.041](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.041)

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ С
3-ОКСАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНОВОЙ СТРУКТУРОЙ В ПРИСУТСТВИИ
ФУНКЦИОНИЗИРОВАННЫХ ГАЛЛУАЗИТОВЫХ НАНОТРУБОК**

**Сидоренко А.Ю.¹, Ильина И.В.², Ли-Жуланов Н.С.², Патрушева О.С.², Волчо
К.П.², Салахутдинов Н.Ф.², Агабеков В.Е.¹**

**CATALYTIC SYNTHESIS OF COMPOUNDS WITH A
3-OXABICYCLO[3.3.1]NONANE STRUCTURE IN THE PRESENCE OF
FUNCTIONALIZED HALLOYSITE NANOTUBES**

¹Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
220084, Беларусь, ул. Скорины, 36,
E-mail: Sidorenko@ichnm.by

²Новосибирский институт органической химии, Новосибирск

Интерес к получению соединений 3-оксабицикло[3.3.1]нонановой структурой обусловлен их биологической активностью, в частности антивирусной, противораковой и др. [1, 2]. Ранее предложен новый подход к использованию возобновляемого терпенового углеводорода α -пинена путем его конденсации с формальдегидом в терпеноид 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен (рис. 1), который можно рассматривать в качестве платформенного соединения для синтеза гетероциклических соединений [3].

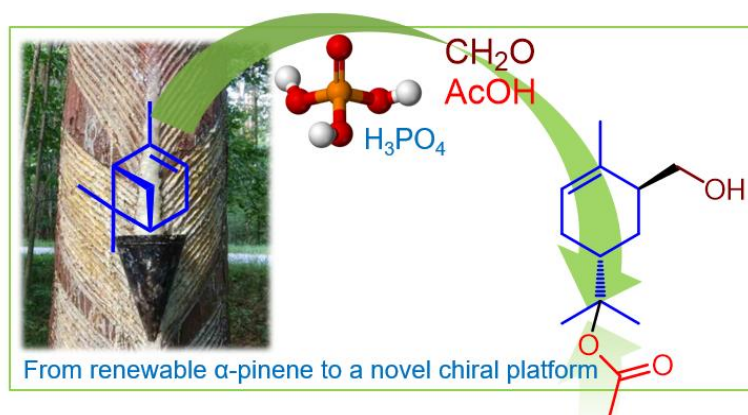
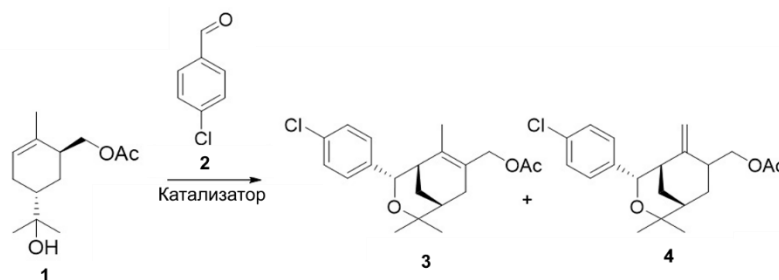


Рис. 1. Конденсация α -пинена с формальдегидом [3], CC BY 4.0 DEED.

В данной работе изучена конденсация производного этого терпеноида, 8-гидрокси-6-ацетоксиметиллимонена **1** с 4-хлорбензальдегидом **2** выбранным в качестве модельного реагента синтеза новых гетероциклов с 3-оксабицикло[3.3.1]нонановой структурой **3** и **4**.



В качестве катализаторов этой реакции использовали «традиционные» кислоты Бренстеда и Льюиса, а также галлуазитовые нанотрубки (HNT), обработанные «раствором пираньи» в течение 1 ч при 90°C. Установлено, что такая обработка HNT приводит к увеличению их удельной площади поверхности в 2.8 раза (165 м²/г) и концентрации кислотных центров в 1.7 раза (59 мкмоль/г) с преобладанием кислотных центров Бренстеда (соотношение L/B 0.5).

Показано, что при использовании серной кислоты в качестве катализатора при 0°C изомеры **3** и **4** образуются с практически одинаковой селективностью (24.2—25.1%). Применение метансульфоновой и трифторметансульфоновой кислот приводит к преимущественному образованию продукта с экзоциклической двойной связью **4** (50.5—57.9%). В то же время катализатор BF₃·Et₂O способствует образованию преимущественно **3** (51.3%) и лишь 2.4% продукта **4**.

На модифицированных галлуазитовых нанотрубках при 5°C реакция протекает преимущественно с образованием практически лишь изомера, содержащего эноциклическую двойную связь **3** с селективностью 76.8%. Повышение температуры до 25°C приводит к резкому снижению селективности по продукту **3** до 32.2%. Установлено, что реакция на HNT протекает с энергией активации 38 кДж/моль.

Таким образом, применение функционализированных галлуазитовых нанотрубок позволяет направленно осуществлять селективный синтез соединений с 3-оксацикло[3.3.1]нонановой структурой на основе возобновляемого α-пинена и представляет интерес с точки зрения дальнейшего исследования их биологической активности.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (X23РНФ-028) и РНФ (23-43-10019).

Литература

1. Dyrkheeva N.S., Ilyina I.V., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Lavrik O.I. 3-Oxabicyclo[3.3.1]nonenes: synthesis and investigation as tyrosyl-DNA phosphodiesterase 1 inhibitors // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. V. 72(10). P. 2525–2535. DOI: [10.1007/s11172-023-4055-z](https://doi.org/10.1007/s11172-023-4055-z)
2. Todtz S.R., Das S., Zimmerman P.M. et al. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2025. V. 367(9). P. e202401329.
3. Sidorenko A.Yu., Kurban Yu.M., Il'ina I.V., Li-Zhulanov N.S., Patrusheva O.S., Golstova V.V., Bei M.P., Aho A., Warna J., Heinmaa I., Kouznetsova T.F., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Murzin D.Yu., Agabekov V.E. Catalytic condensation of α-pinene with formaldehyde // *Journal of Catalysis*. 2024. V. 430. P. 115306. DOI: [10.1016/j.jcat.2024.115306](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115306)

ВЛИЯНИЕ АМИНИРОВАНИЯ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ БИОНЕФТИ

Кузнецов П.С., Калинина Н.А., Савельева Д.С., Дементьева К.И.

THE EFFECT OF AMINATION ON THE THERMAL STABILITY OF BIO-OIL

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: pkuznetsov@ips.ac.ru

Использование ископаемых топлив приводит к выбросу огромных количеств техногенного диоксида углерода в атмосферу, около 33 млрд т в год [1]. В этой связи идет активный поиск альтернативных источников энергии, способных полностью покрыть современный спрос на энергоносители. Одним из таких источников может стать биомасса, являющаяся единственным углеродсодержащим ресурсом, по объемам сопоставимым с нефтью.

Как правило, сегодня переработку биомассы проводят путем ее ожижения с получением так называемой бионефти (БН). Главным недостатком БН является ее низкая термическая стабильность (ТС), обусловленная наличием в ее составе большого количества реакционноспособных кислородсодержащих соединений: альдегиды, кетоны, спирты, гликоли, фенолы, ангидросахара и др. В условиях высокой кислотности БН (рН 1—3) нагрев даже до 100—120°C приводит к интенсификации реакций олигомеризации, что делает невозможным вовлечение БН в исходном виде в высокотемпературные процессы нефтепереработки — каталитический крекинг и гидрокрекинг. Поэтому БН необходимо подвергать предварительной стабилизации.

В литературе представлено большое количество исследований по повышению стабильности БН, к их числу относятся физические методы разделения — экстракция и вакуумная ректификация, предварительная этерификация и ацилирование БН с использованием различных спиртов, гидродеоксигенация БН и др. Однако данные подходы либо не позволяют поднять ТС до нужного уровня, либо являются экономически невыгодными с точки зрения внедрения в промышленности.

Альтернативный подход по стабилизации БН заключается в ее нейтрализации, что способствует снижению скорости реакции альдольно-кетоновой конденсации нестабильных кислородсодержащих соединений — гидроксикетонов, кетонов и альдегидов. В нашей предыдущей работе [2] в качестве нейтрализующих агентов использовали щелочь и аммиак, что позволило увеличить ТС БН и вовлечь до 20% нейтрализованного продукта в каталитический крекинг в смеси с вакуумным дистиллятом без закупоривания системы подачи сырья нагретой до 540°C.

В настоящей работе изучалась нейтрализация БН альтернативными основными агентами с целью повышения ее ТС, а также исследование причин повышения ТС при такой обработке. Объектами исследования являлись спирты, содержащие аминогруппу — моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА) и пиперазин. К преимуществам данных соединений относится их меньшая коррозионная активность и наличие на НПЗ, что в перспективе позволит сокращать логистические затраты.

На примере щелочи [2] было показано, что нейтрализация позволила увеличить ТС при концентрации более 8 мас.%. Введение аналогичного количества аммонийных агентов при равном мольном эквиваленте азота к натрию также привело к росту ТС, при этом расслоения БН в отличие от обработок щелочью или аммиаком не наблюдалось.

Таблица 1. Характеристики БН после этапа обработки различными нейтрализующими агентами.

№	Этап обработки		мас.% введ. агента	Моль N/Na на 100 г БН	ТС, с	pH
1	Бионефть		-	-	205	0.9
2	Щелочь	Верх. фаза	8	0.14	более 1800	4.2
		Ниж. фаза	8	0.14	1320	-
3	Аммиак	Верх. фаза	-	-	511	10.1
4	Моноэтаноламин		8	0.14	690	3.6
5	Диэтаноламин		13	0.14	630	4.6
6	Метилдиэтаноламин		15	0.14	205	6.0
7	Пиперазин		6	0.14	260	3.5
8	Моноэтаноламин		1	0.02	320	1.8
9	Моноэтаноламин		3	0.05	415	2.4
10	Моноэтаноламин		6	0.11	490	3.4

Введение нейтрализующих агентов приводило к повышению pH всех исследованных образцов, по сравнению с БН, при этом ТС увеличилась только при использовании МЭА, ДЭА и пиперазина. Такое поведение, вероятно, связано с отсутствием реакционно-способного протона при атоме азота в молекуле МДЭА. Исследование различных концентраций МЭА показало, что ТС увеличивается пропорционально введенному количеству нейтрализующего агента.

Природу воздействия аминов на ТС БН оценивали на модельных соединениях, с реакционными группами, входящими в состав кислородсодержащих компонентов БН: фурфурол (альдегидная группа); метилэтилкетон (кетон); фруктоза (сахар); ванилин (метокси- и гидроксигруппы). Обработку соединений проводили в токе NH_3 при фиксированном времени, в качестве методов анализа использовали: ЯМР, ИК, ГХ-МС и др. Отдельно была исследована БН до и после обработки аммиаком.

Для всех модельных соединений обработка аммиаком протекает с образованием оснований Шиффа, далее для фурфурола и глюкозы преобладают протекание процессов полимеризации до фурфуринов и меланоидинов, соответственно, в случае МЭК протекает альдольная конденсация до более крупных молекул, ванилин образует имины. Причем при хранении образцов процессы полимеризации преобладают, происходит выпадение осадков или образование гомогенной твёрдой фазы, за исключением ванилина. Наиболее реакционноспособной группой из исследованных является именно альдегидная, что подтверждается количеством введенного азота согласно элементному CHNS анализу: МЭК (2.3) < фруктоза (4.1) < фурфурол (6.5) < ванилин (8.4), а также спектрами ЯМР и ИК.

Таким образом, ТС БН увеличивается за счет взаимодействия аминогруппы с кислотами и альдегидами, что позволяет снизить кислотность БН, которая катализирует процессы олигомеризации при нагревании, а также блокировать центры протекания альдольной конденсации, характерной для альдегидов и кетонов, тем самым увеличивая устойчивость БН к нагреву.

Несмотря на положительный эффект аминирования, в БН при длительном хранении после нейтрализации начинают доминировать процессы олигомеризации. Как видно из рис. 1, ТС образцов нейтрализованной БН одинаковым количеством реагента (8 мас.%) со временем обработки значительно падает, что связано с образованием высокомолекулярных структур, склонных к коксованию.

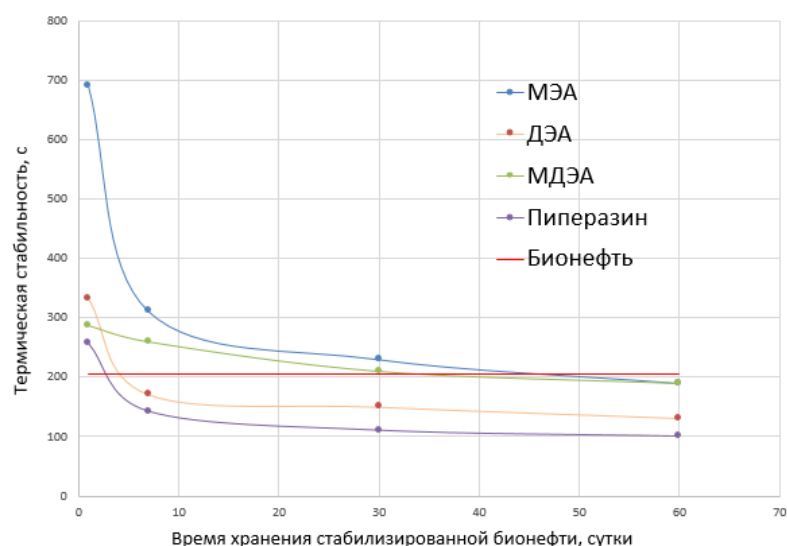


Рис. 1. Изменение термической стабильности образцов бионефти для разных основных агентов (8 мас.%) при хранении.

Нейтрализация БН аминами значительно повышает ее ТС, что в перспективе может позволить использовать стабилизированный продукт в каталитической переработке. Однако данный эффект имеет ограничение по времени, так как при длительном хранении в нейтрализованной БН начинают протекать побочные процессы олигомеризации, с образованием менее стабильных систем. С точки зрения промышленного применения данного подхода, вероятно, наиболее перспективной будет являться схема с нейтрализацией БН до требуемых показателей ТС и быстрой последующей переработкой.

Работа выполнена за счет средств государственного задания ИХХС РАН.

Литература

1. URL:https://www.globalcarbonproject.org/global/pdf/LeQuere_2014_GlobalCarbonBudget2014.ESDD-D.pdf/ сайт фирмы «Global Carbon Project», (дата обращения: 03.07.2025).
2. Кузнецов П.С., Атласов В.Р., Калинина Н.А., Дементьев К.И., Наранов Е.Р., Wang K., Luo Z. Повышение термической стабильности бионефти путем нейтрализации и каталитический крекинг стабилизированных продуктов // *Нефтехимия*. 2025. Т. 65(2). С. 116—127. DOI: [10.31857/S0028242125020049](https://doi.org/10.31857/S0028242125020049)

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ РЕАКТИВНОГО ТОПЛИВА
ОДНОСТАДИЙНЫМ ГИДРИРОВАНИЕМ CO₂**

Матиева З.М., Снатенкова Ю.М., Колесниченко Н.В., Дементьев К.И.

ONE-STAGE CO₂ HYDROGENATION TO JET FUEL COMPONENTS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: mzm@ips.ac.ru

Прогнозируется, что ожидаемый рост объема воздушного движения на 5% в ближайшем будущем может привести к 2050 году к увеличению выбросов CO₂ на 25% [1]. Между тем, перевод CO₂ в важные нефтехимические продукты превращает этот отходный ресурс в важное дополнение к ископаемому сырью. Основной трудностью при химической переработке CO₂ является крайне высокая инертность его молекулы. Реакции с участием CO₂ оказываются термодинамически разрешенными при использовании в качестве сорреагента восстановителей, например, H₂. В связи с этим, гидрирование CO₂ в углеводороды (УВ) может стать одной из наиболее важных реакций в области утилизации техногенного CO₂ [2]. Гидрирование CO₂ до УВ с почти нулевым углеродным следом за последние несколько лет вызвало широкий исследовательский интерес [3]. Основываясь на концепции углеродной нейтральности, уменьшить выбросы CO₂ в авиационной промышленности можно путем переработки его в компоненты авиационного топлива (C₈-C₁₆-углеводороды), таких как алкилбензолы и нафтенy, которые составляют 40—50 об.% в составе керосина, полученного из CO₂ или синтез-газа, полученного из любого углеродсодержащего сырья (ПГ, ПНГ, уголь, биомасса). Содержание аренов в высококачественном реактивном топливе не должно превышать 25% [4]. Преобладающими компонентами реактивных топлив являются разветвленные и линейные парафины и нафтенy (циклоалканы), которые обычно составляют более 70%.

Результаты наших исследований по одностадийному синтезу УВ из CO₂ показали, что в присутствии оксидно-цеолитных (Ox-Zeo) катализаторов две реакции - получение оксигенатов из CO₂ и получение УВ из оксигенатов — могут быть эффективно объединены в одну стадию [5, 6]. Показано, что регулированием состава Ox-Zeo-катализаторов можно управлять качественными характеристиками получаемого продукта. С высокой конверсией CO₂ до 25% за проход и высокой селективностью до 53 мас.% были получены смеси УВ с различным составом. Так, в присутствии катализатора CuZnAl/Zn-HZSM-5 получена смесь УВ с содержанием аренов более 25% и изоалканов более 55%, а в присутствии ZnCrAl/Zn-HZSM-5 — с содержанием аренов менее 10% и изоалканов более 70%. Оба продукта можно использовать как основу автомобильного топлива.

При использовании Pd-LaHY в качестве цеолитного компонента впервые одностадийным синтезом из CO₂ и H₂ на CuZnAl/Pd-LaHY был получен обогащенный триптаном бензин с высоким содержанием изоалканов более 82 мас.% (в т.ч. триптана 12 мас.%) и невысоким содержанием аренов не более 5 мас.%. Такой продукт с ОЧИ 87 п. и ОЧМ 84 п. по своему составу является базовым компонентом экологически чистого топлива.

Та же концепция объединения катализаторов обеих стадий была использована для одностадийного синтеза УВ керосинового ряда из CO₂ и H₂. В присутствии катализаторов CuZnAl/H-BEA и ZnCrAl/H-BEA с конверсией CO₂ до 30% за проход и селективностью более 45 мас.% получена смесь УВ с содержанием C₉₊-ароматических соединений до 60 мас.% (в основном 1,3,5-триметилбензол (мезитилен), 1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол) и гексаметилбензол (меллитен)). Полученный продукт после гидрирования можно использовать как высокоплотный компонент реактивного топлива. Введение Pd в состав катализатора позволило снизить содержание аренов в жидком продукте и повысить содержание нафтенев. На CuZnAl/ Pd-HBEA получена смесь УВ с концентрацией аренов 25 мас.%, нафтенев 20 мас.% и изоалканов 50 мас.%. Такой углеродно-нейтральный способ синтеза C₉₊-полиметилзамещенных бензолов может свести к минимуму выбросы CO₂ в авиационной промышленности и переводит этот побочный продукт большинства предприятий в ценный источник углерода.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИИХС РАН.

Литература

1. Zhang H., Fang Y., Wang M., Appels L., Deng Y. Prospects and perspectives foster enhanced research on bio-aviation fuels // *Journal of Environmental Manage.* 2020. V. 274. ID 111214. DOI: [10.1016/j.jenvman.111214](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.111214)
2. Wang W., Duong-Viet C., Truong-Phuoc L., Nhut J.-M., Vidal L., Pham-Huu C. Activated carbon supported nickel catalyst for selective CO₂ hydrogenation to synthetic methane under contactless induction heating // *Catalysis Today.* 2023. V. 418. ID 114073. DOI: [10.1016/j.cattod.2023.114073](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114073)
3. Saeidi S., Najari S., Hessel V., Wilson K., Keil F.J., Concepcion P., Suib S.L., Rodrigues A.E. Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions // *Progress in Energy and Combustion Science.* 2021. V. 85. ID 100905. DOI: [10.1016/j.peccs.2021.100905](https://doi.org/10.1016/j.peccs.2021.100905)
4. Anger A. Including aviation in the European emissions trading scheme: Impacts on the industry, CO₂ emissions and macroeconomic activity in the EU // *Journal of Air Transport Management.* 2010. V. 16(2). 100—105. DOI: [10.1016/j.jairtraman.2009.10.009](https://doi.org/10.1016/j.jairtraman.2009.10.009)

5. Matieva Z.M., Kolesnichenko N.V., Sntenkova Y.M., Panin A.A. Maximov A.L. Direct conversion of CO₂ and H₂ into liquid hydrocarbons // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2023. V. 147. ID 104929. DOI: [10.1016/j.jtice.2023.104929](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104929)
6. Matieva Z.M., Sntenkova Y.M., Kolesnichenko N.V., Dement'ev K.I. Direct synthesis of liquid hydrocarbons from CO₂ and H₂ over bifunctional ZnCrO_x-HZSM-5 combined and composite catalysts in a single reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. V. 94. P. 320—330. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2024.11.023](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.11.023)

**СИНТЕЗ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ НА
ЦЕОЛИТАХ И АЛЮМИНИРОВАННЫХ СИЛИКАТАХ**
**Магомедова М.В., Галанова Е.Г., Давыдов И.А., Остроумова В.А.,
Максимов А.Л.**

**SYNTHESIS AND OLIGOMERIZATION OF LOWER OLEFINS OVER
ZEOLITES AND ALUMINIZED SILICATES**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: podlesnaya@ips.ac.ru

Создание технологий переработки углекислого газа в низкоуглеродные экологически безопасные авиационные топлива — так называемые Sustainable Aviation Fuels, является мировым мейнстримом. Такие авиационные топлива используют в смеси с нефтяными и позволяют снизить углеродный след авиационной отрасли с 90—110 г(CO₂-экв)/ МДж до 50—80 г(CO₂-экв)/ МДж.

В этой области ведущими компаниями UOP (США) и Haldor Topsoe (Дания) предлагаются технические решения, которые включают в себя стадии выделения CO₂ из дымовых газов, конверсии CO₂ в метанол, конверсии метанола в низшие олефины (этилен и пропилен), олигомеризации низших олефинов с образованием фракции C₉₊ и гидрирования/изомеризации продукта с получением алканов [1, 2]. При этом синтез низших олефинов проводят с применением силикоалюмофосфатов (SAPO), а реакцию олигомеризации с применением цеолитов, каналы которых образованы десятичленными кольцами - ZSM-22, ZSM-23, ZSM-5, ZSM-11.

Вместе с тем, с точки зрения химии реакции образования углеводородов интересными представляются цеолиты BEA и MCM-22. Цеолит BEA активно исследуют в реакции получения триптана — 2,2,3 –триметилбутана и в синтезе низших олефинов [3, 4]. Цеолит MCM-22 широко используется в процессах алкилирования ароматических соединений низшими олефинами и гидроизомеризации n-алканов [5]. При этом для олигомеризации олефинов могут быть использованы аморфные алюмосиликаты (SIRALOX) и алюминированные силикаты (Al-SBA-15, Al-KIT-6) [6-8].

В настоящей работе проведены исследования активности и селективности образования продуктов в реакциях синтеза низших олефинов из ДМЭ и олигомеризации низших олефинов с использованием катализаторов на основе цеолитов структуры BEA, MCM-22 и алюминированных силикатов Al-HMS, Al-SBA.

Показано, что в синтезе низших олефинов начальная конверсия ДМЭ достаточно высока и составляет 80 и 92% для BEA/Al₂O₃ и MCM-22/Al₂O₃ соответственно, но во времени она быстро снижается — на 15—30%. После 4 часов работы катализаторов значительного перераспределения продуктов не наблюдается: для

обоих катализаторов преобладают жидкие углеводороды C_{5+} , выход которых составляет 23 и 53% мас. Но если на катализаторе MCM-22/ Al_2O_3 получены жидкие углеводороды C_5-C_9 соответствующие бензиновой фракции, то на катализаторе BEA/ Al_2O_3 получены углеводороды в виде твердого продукта с преимущественным распределением в сторону алканов $C_{14}-C_{16}$, которые являются компонентом авиационного топлива.

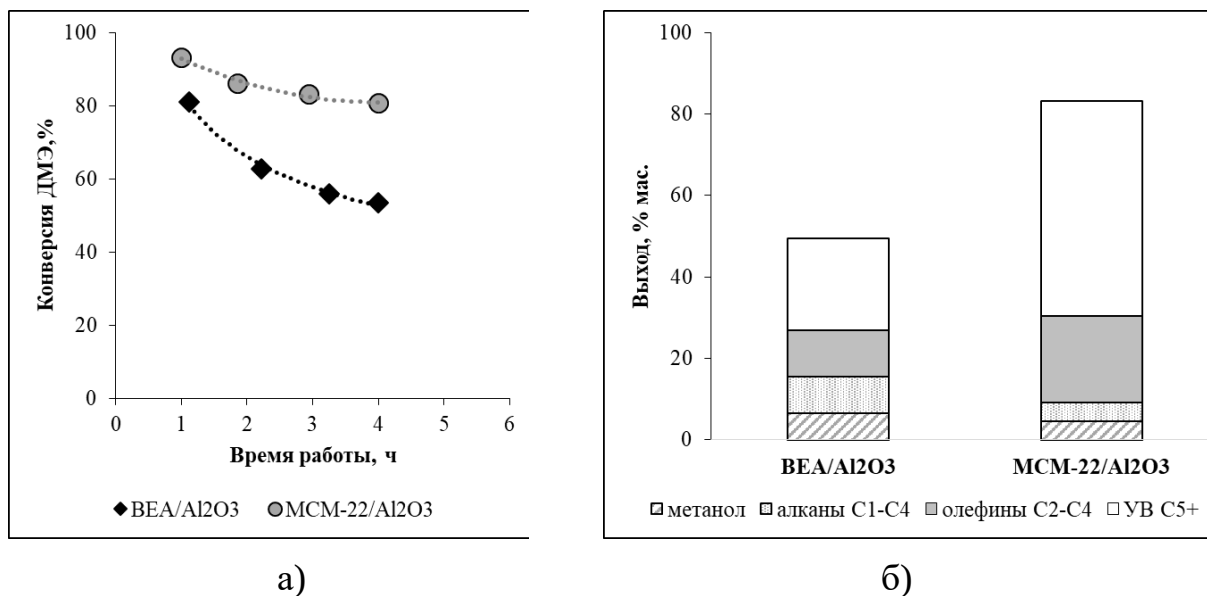


Рис. 1. Конверсия сырья (а) и выход продуктов (б) после 4-х часов работы катализатора в реакции конверсии ДМЭ в олефины. 0.1 МПа, 340°C, 1.15 г(кат)*ч/г(С).

При этом катализаторы характеризуются разным молярным соотношением пропилен/этилен и бутены/этилен (рис. 2). Высокое молярное соотношение пропилен/этилен 7.3 и бутены/этилен 5.5 для катализатора MCM-22/ Al_2O_3 свидетельствует об активном протекании реакций метилирования низших олефинов в алкеновом цикле. В тоже время слишком «объемные» каналы цеолита BEA, в отличие «супер-ячеек» MCM-22, не позволяют стабилизировать 4- и 5-ти метилзамещенные интермедиаты — основных участников двух циклового механизма и доля реакций метилирования с ростом цепи углеводородов снижается. Это приводит к низкому соотношению пропилен/этилен — 1.9 и бутены/этилен — 1.3, а также высокому выходу алканов C_1-C_4 — 8% мас., и в частности бутанов — до 92% в группе.

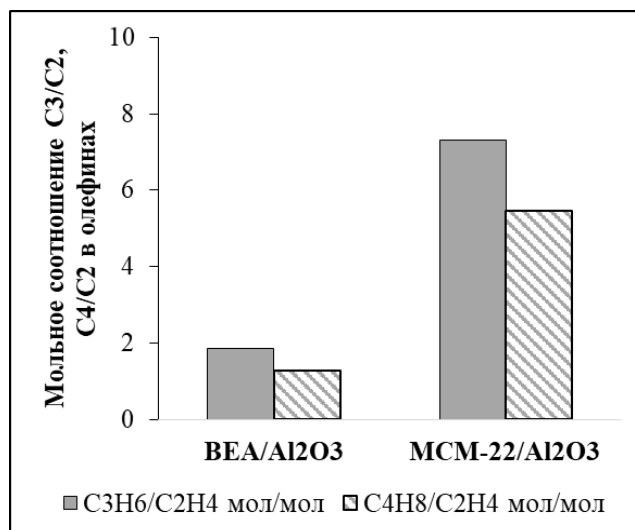


Рис. 2. Мольное соотношение пропилен/этилен и бутен/этилен после 4 ч работы катализатора.

В реакции олигомеризации смеси этилен-пропилен в присутствии водорода, для BEA/Al₂O₃ и MCM-22/Al₂O₃ показано, что они характеризуются высокой конверсией этилена 95—97% и пропилена 77—78%, однако их применение приводит к высокой селективности образования этана и пропана (до 80 мас.%). В связи с этим, исследования реакции олигомеризации проведены с применением высокомезопористых алюминированных силикатов — Al-HMS и Al-SBA. Принимая во внимание, что в составе олефинов на катализаторе MCM-22/Al₂O₃ преобладает пропилен (14 мас.%), то исследования реакции олигомеризации проведены для пропилена.

Показано, что при олигомеризации пропилена наибольшей активностью характеризуется Al-HMS-10/Al₂O₃. Для него после 30 часов работы конверсия пропилена и суммарный выход жидких углеводородов C₅₊ стабилизируются на уровне 50%, т.е. селективность образования газовой фазы менее 1 мас.%. При этом жидкие углеводороды по своему составу на 60% представляют собой керосиновую фракцию (рис. 3). Показано, что использование высокомезопористого алюмосиликата с более высоким модулем (Si/Al=40), не приводит к значительному изменению достигаемых показателей и перераспределению продуктов.

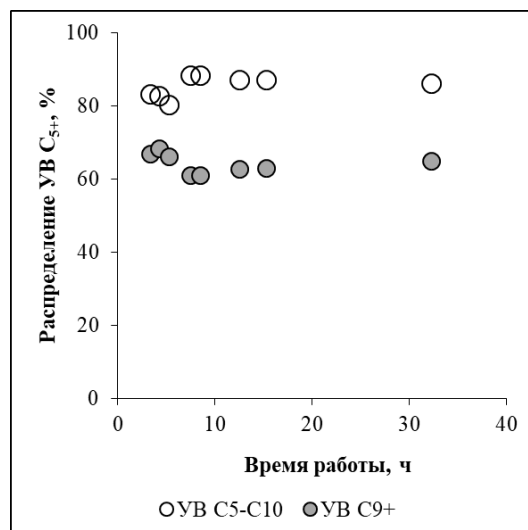


Рис. 3. Состав жидких продуктов в реакции олигомеризации пропилена. Сырье — пропилен/азот — 76/24 %об., 4,0МПа, 120°C, 2 ч⁻¹.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 24-13-00242).

Литература

1. Патент 2024/0247198A1 (США).
2. Патент 2022063994A1 (WO).
3. Schaidle J.A., Ruddy D.A., Habas S.E., Pan M., Zhang G., Miller J.T., Hensley J.E. Conversion of dimethyl ether to 2,2,3-trimethylbutane over a Cu/BEA catalyst: Role of Cu sites in hydrogen incorporation // ACS Catalysis. 2015. V. 5(3). P. 1794—1803. DOI: [10.1021/cs501876w](https://doi.org/10.1021/cs501876w)
4. Zhang J., Xu L., Zhang Y., Huang Z., Zhang X., Yuan Y., Xu L. Hydrogen transfer versus olefins methylation: On the formation trend of propene in the methanol-to-hydrocarbons reaction over Beta zeolites // *Journal of Catalysis*. 2018. V. 368. P. 248—260. DOI: [10.1016/j.jcat.2018.10.015](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.015)
5. Пономарева О. А., Князева Е. Е., Шкуропатов А. В., Иванова И. И., Герзелиев И. М., Хаджиев С. Н. «Синтез и каталитические свойства цеолитов со структурой MWW в процессах нефтехимии» // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57(6). С. 769. DOI: [10.7868/S0028242117060314](https://doi.org/10.7868/S0028242117060314)
6. Fuchs C., Arnold U., Sauer J. Synthesis of sustainable aviation fuels via (co-)oligomerization of light olefins // *Fuel*. 2025. V. 382. ID 133680. DOI: [10.1016/j.fuel.2024.133680](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133680)
7. Panpian P., Tran T.T.V., Kongparakul S., Attanatho L., Thanmongkhon Y., Wang P., Guan G., Chanlek N., Poo-arporn Y., Samart Ch. Production of bio-jet fuel through ethylene oligomerization using NiAlKIT-6 as a highly efficient catalyst // *Fuel*. 2021. V. 287. P. 119831. DOI: [10.1016/j.fuel.2020.119831](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119831)
8. Babu B.H., Lee M., Hwang D.W., Kim Y., Chae H.J. An integrated process for production of jet-fuel range olefins from ethylene using Ni-ALSBA-15 and Amberlyst-35 catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2017. V. 530. P. 48—55. DOI: [10.1016/j.apcata.2016.11.020](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.020)

**КОНВЕРСИЯ ДМЭ В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ СТРУКТУРЫ MFI И MFI/MEL
Афокин М.И., Магомедова М.В., Цаплин Д.Е., Баженов С.Д.
DME TO LIQUID HYDROCARBONS CONVERSION ON MFI AND MFI/MEL
STRUCTURE ZEOLITE CATALYSTS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: m_afokin@ips.ac.ru

За последние 15 лет в мире реализовано свыше 10 демонстрационных проектов по переработке дымовых газов различных производственных и энергетических площадок в оксигенаты — метанол и ДМЭ. Параллельно с этим в России наблюдается падение спроса на метанол как на товарный продукт, а также простаивают свыше 30% всех его производственных мощностей, что существенно снижает рыночную стоимость метанола. Данные факторы создают благоприятную атмосферу для внедрения процессов конверсии оксигенатов в ценные нефтехимические продукты, как с точки зрения движения в треке декарбонизации, так и в экономическом ключе. В качестве таких продуктов могут быть рассмотрены синтетические изоалканы и моноциклические ароматические углеводороды, для получения которых используются цеолитные катализаторы семейства пентасилов.

В ИНХС РАН проведены обширные исследования реакции конверсии ДМЭ в жидкие углеводороды на Pd-Zn-модифицированных катализаторах на основе цеолитов структуры MFI и сокристаллизата MFI/MEL. Показано, что модифицирование одновременно и палладием, и цинком позволяет достигать высокого выхода продукта — до 68 мас.% при содержании аренов в продукте не более 14 мас.%. Характеристики зависимостей выхода групп углеводородов, представленные на рис. 1 близки между собой для обоих катализаторов, что свидетельствует о едином механизме конверсии ДМЭ на цеолитах MFI и MFI/MEL. Установлено, что при временах контакта до 1.0 ч*г(кат)/г(С), конверсия ДМЭ достигает 90—95%, и в составе продуктов преобладают алканы C₅₊ (40—50 мас.%), алканы C₁-C₄ (25—27 мас.%) и ароматические соединения (12—14 мас.%). Увеличение времени контакта до 2.8 ч*г(кат)/г(С) приводит к перераспределению углерода в сторону образования алканов C₁-C₄ (36—37 мас.%) за счет протекания реакций крекинга алканов C₇-C₉, а также гидрирования ароматических соединений C₈-C₁₁ до циклоалканов с последующим крекингом. На основании указанных закономерностей, а также современных представлений о двухцикловом механизме реакции [1, 2] сформулирована схема протекающих реакций, представленная на рис. 2.

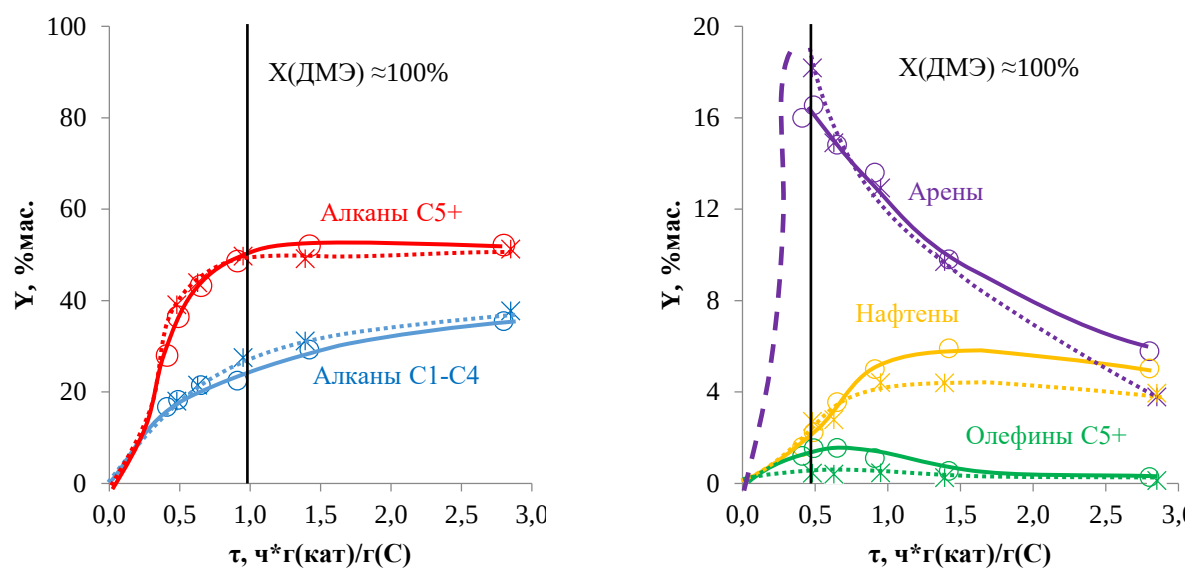


Рис. 1. Зависимость выходов групп углеводородов от условного времени контакта при конверсии ДМЭ: 0,1Pd-2,8Zn-MFI (сплошная линия), 0,1Pd-2,8Zn-MFI/MEL (пунктирная линия). $T=340^{\circ}\text{C}$, $P=10.0$ МПа.

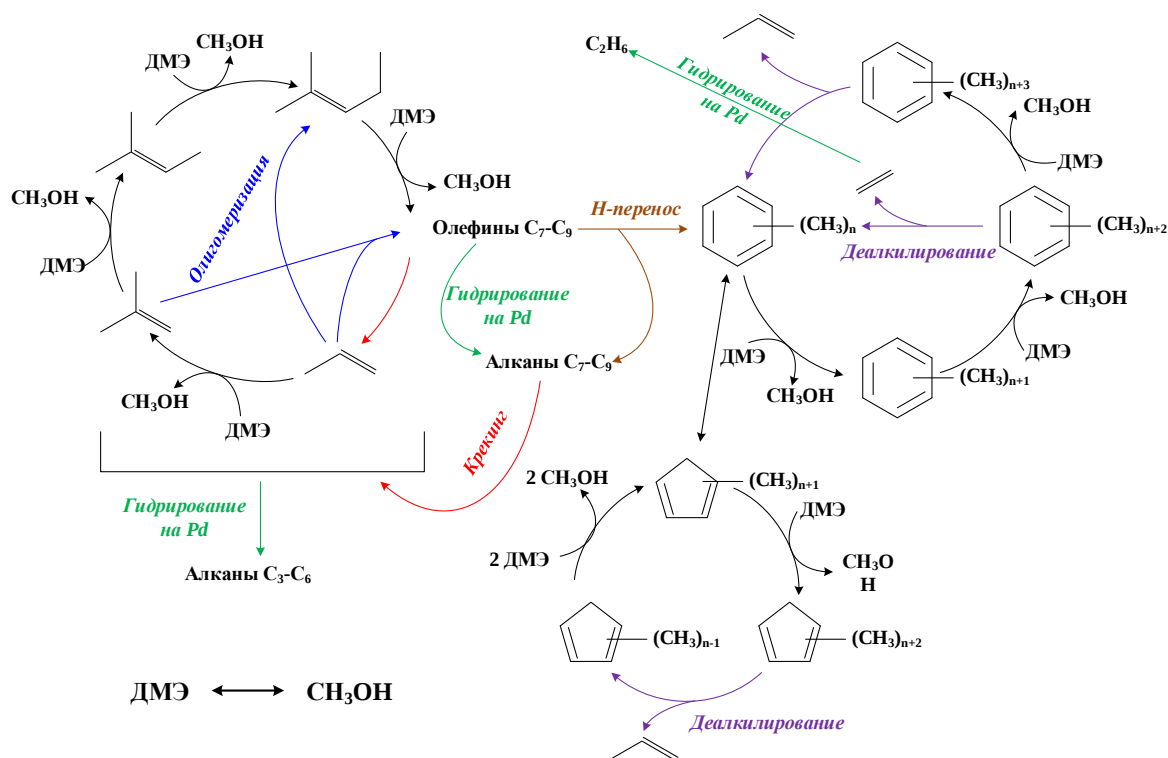


Рис. 2. Общая схема реакций, протекающих на цеолитном катализаторе при конверсии ДМЭ 60—95% за проход.

Впервые показано, что снижение давления процесса до 3.0 МПа увеличивает селективность образования жидких углеводородов до 81 мас.% и позволяет получать продукт с содержанием ароматов 30—35 мас.%, из которых 25% приходится на фракцию

БТК (табл. 1). Это наблюдение отличается от представленных в научной литературе результатов для немодифицированных цеолитов, где наблюдается обратный эффект влияния давления на состав и выход продукта.

Таблица 1. Селективность образования жидких углеводородов и их состав при давлениях 3.0—10.0 МПа (катализатор 0,1Pd-3,0Zn- MFI/MEL).

	$\tau = 1,44 \text{ ч} \cdot \Gamma(\text{кат})/\Gamma(\text{C})$			$\tau = 0,65 \text{ ч} \cdot \Gamma(\text{кат})/\Gamma(\text{C})$		
	3.0 МПа	5.0 МПа	10.0 МПа	3.0 МПа	5.0 МПа	10.0 МПа
S (ЖУВ), %	75.6	72.2	67.1	80.9	79.4	74.2
Состав ЖУВ, %мас.:						
Изо-алканы	57.3	64.7	75.3	54.6	53.7	69.3
н-алканы	2.7	2.9	2.1	2.2	2.2	1.5
Нафтенy	7.8	8.9	5.7	4.2	5.0	3.9
Олефины C ₅₊	1.8	1.2	0.4	3.3	2.1	0.7
Арены	30.5	22.3	15.3	35.6	36.9	23.5
в т.ч. дурол	3.2	2.8	0.6	3.9	4.4	1.9
Доля БТК в аренах	25.6	22.8	4.8	22.6	18.9	6.4

На основе результатов каталитических и инженеринговых исследований разработаны оригинальные схемные решения для реализации отечественной технологии конверсии CO₂ в жидкие углеводороды через стадию получения ДМЭ. В зависимости от типа применяемого Pd-Zn-катализатора может быть получен продукт с низким (14—16 мас.%) и высоким (30—35 мас.%) содержанием ароматических углеводородов, при этом удельный выход жидких углеводородов составляет от 174 до 254 кг(ЖУВ)/т(CO₂), а степень использования углерода достигает 79.9%.

Работа выполнена за счет средств государственного задания ИНХС РАН (Улавливание и утилизация диоксида углерода).

Литература

1. Yarulina I., de Wispelaere K., Bailleul S., Goetze J., Radersma M., Abou-Hamad E., Vollmer I., Goesten M., Mezari B., Hensen E.J.M., Martinez-Espin J.S., Morten M., Mitchell Sh., Perez-Ramirez J., Olsbye U., Weckhuysen B.M., van Speybroeck, Kapteijin F., Gascon J. Structure-performance descriptors and the role of Lewis acidity in the methanol-to-propylene process // *Nature Chemistry*. 2018. V. 10(8). P. 804—812. DOI: [10.1038/s41557-018-0081-0](https://doi.org/10.1038/s41557-018-0081-0)
2. Mier D., Aguayo A.T., Atutxa A., Gayubo A.G., Bilbao J. Study of complex reactions under rapid deactivation — Improvements in the reaction equipment and in the methodology for kinetic calculation // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2007. V. 5. ID A66. P. 1. DOI: [10.2201/1542-6580.1578](https://doi.org/10.2201/1542-6580.1578)

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ В ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ЛИГНИНА**

**Степачёва А.А., Маркова М.Е., Луговой Ю.В., Сульман М.Г.
CATALYTIC ACTIVITY OF POLYMERSTABILIZED BIMETALLIC
PARTICLES IN LIGNIN DEPOLYMERIZATION**

Тверской государственный технический университет, Тверь

E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Лигнин рассматривается как один из перспективных экологически чистых источников для получения ценных ароматических и фенольных соединений [1]. Структура лигнина, в основном, представлена ковалентно связанными фенилпропаноидными звеньями [2]. Селективное расщепление С—О-связей в полимерной сетке лигнина является одним из способов получения ароматических мономеров, таких как фенол, бензол, анизол, гваякол, сирингол, эвгенол, ванилин, сиреневый альдегид и т.д. [3]. В настоящее время используются различные методы деполимеризации лигнина. Среди них наиболее часто выделяют окислительную деполимеризацию и гидрогенолиз [4].

Суб- и сверхкритические технологии деполимеризации лигнина рассматриваются как экологически чистые методы, позволяющие предотвратить процессы конденсации, которые приводят к закоксовыванию катализаторов. Вода и спирты являются наиболее часто используемыми растворителями для гидрогенолиза и окислительной деполимеризации лигнина [5]. С одной стороны, вода является дешевым и нетоксичным растворителем, позволяющим Спирты наиболее эффективно растворяют лигнин и продукты его деполимеризации, препятствуют коксообразованию, а также используются в гидрогенолизе как дополнительные источники водорода.

Катализаторы являются одним из наиболее важных факторов при деполимеризации лигнина. Они контролируют конверсию сырья, выход продуктов и их природу. Металлы и оксиды таких металлов, как Ru, Rh, Cu, Ni, Pt и Pd, являются эффективными катализаторами деполимеризации лигнина. Они способствуют разрыву С—О в лигнине, что приводит к выходу мономеров до 60 мас.% [6, 7]. Инертные пористые материалы, такие как сверхсшитые полимеры, являются перспективными носителями для иммобилизации наночастиц металлов и их оксидов. В данной работе изучено каталитическое действие различных биметаллических частиц (табл. 1) в гидрогенолизе Крафт-лигнина с целью получения высокого выхода фенольных мономеров.

Исследования по деполимеризации лигнина проводились в диапазоне температур 260—300 °С при давлении H₂ 2—5 МПа при использовании пропанола-2 в качестве растворителя. Анализ каталитической активности изученных биметаллических систем (табл. 1) показал, что наибольшую конверсию и выход фенольных мономеров обеспечивает Ni-Ru катализатор.

Таблица 1. Активность биметаллических катализаторов в гидрогенолизе Крафт-лигнина.

№	Катализатор	Конверсия лигнина, мас. %	Выход фенолов, мас. %
1	Ni-Fe-SiO ₂ @HPS	76.9±0.1	25.4±0.2
2	Ni-Ru-SiO ₂ @HPS	85.7±0.3	32.7±0.2
3	Ni-Pd-SiO ₂ @HPS	86.2±0.1	21.9±0.1
4	Fe-Ru-SiO ₂ @HPS	67.8±0.3	18.6±0.3
5	Fe-Pd-SiO ₂ @HPS	68.1±0.2	16.3±0.2
6	Ni-Ru-SiO ₂	54.3±0.2	15.3±0.2
7	Ni-Ru-HPS	37.4±0.1	9.7±0.1

Оптимальными условиями деполимеризации лигнина оказались температура 280°С, давление H₂ 3 МПа, соотношение лигнин-катализатор 2000 г/г. При оптимальных условиях конверсия сырья составляла 94.5 мас.% при выходе фенолов 42.1 мас.%. В присутствии выбранного катализатора были изучены процессы превращения мономеров лигнина на модельной смеси по составу, повторяющей экспериментально полученную смесь. Так же проведена оценка стабильности выбранного катализатора и его физико-химическая характеристика.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 22-79-10096-П).

Литература

1. Wang S., Li Z., Yi W., Bai X., Zhang A., Fu P. Renewable aromatic hydrocarbons production from catalytic pyrolysis of lignin with Al-SBA-15 and HZSM-5: Synergistic effect and coke behaviour // *Renewable Energy*. 2021. V. 163. P. 1673—1681. DOI: [10.1016/j.renene.2020.10.108](https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.108)
2. Wang Z.X., Li H., Xie W.L. et al. Adv. New. Renewable Energy. 2020. Vol. 8(1). P. 6.
3. Roy R., Rahman M.S., Amit T.A., Jadhav B. Recent advances in lognin depolymerization techniquesL A comparative overview of traditional and greener approaches // *Biomass*. 2022. V. 2(3). P. 130—154. DOI: [10.3390/biomass2030009](https://doi.org/10.3390/biomass2030009)

4. Radhika N.L., Sachdeva S., Kumar M. Lignin depolymerization and biotransformation to industrially important chemicals/biofuels // *Fuel*. 2022. V. 312. ID 122935. DOI: [10.1016/j.fuel.2021.122935](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122935)
5. Ye K., Liu Y., Wu S., Zhuang J. A review for lignin valorization: Challenges and perspectives in catalytic hydrogenolysis // *Industrial Crops and Products*. 2021. V. 172. ID 114008. DOI: [10.1016/j.indcrop.2021.114008](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114008)
6. Hita I., Deuss P.J., Bonura G., Frusteri F., Heeres H.J. Biobased chemicals from the catalytic depolymerization of kraft lignin using supported noble metal-based catalysts // *Fuel Process. Technology*. 2018. V. 179. P. 143—153. DOI: [10.1016/J.FUPROC.2018.06.018](https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.06.018)
7. Song Q., Wang F., Cai J., Wang Y., Zhang J., Yu W., Xu J. Lignin depolymerization (LDP) in alcohol over nichel-based catalysts via a fragmentation-hydrogenolysis process // *Energy Environmental Science*. 2013. V. 6(3). P. 994—1007. DOI: [10.1039/C2EE23741E](https://doi.org/10.1039/C2EE23741E)

ДИЗАЙН НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СО СЛОЖНООКСИДНЫМ НОСИТЕЛЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И СИНТЕЗ-ГАЗА В ПРОЦЕССАХ РИФОРМИНГА БИОСПИРТОВ

**Жукова А.И.¹, Фионов Ю.А.¹, Семенова С.М., Хайбуллин С.В., Каштанова
Н.А.¹, Муштаков А.¹, Исайкина О.Я.², Фионов А.В.², Братчикова И.Г.¹**

DESIGN OF NICKEL CATALYSTS WITH COMPLEX-OXIDE SUPPORTS FOR HYDROGEN AND SYNGAS PRODUCTION IN BIOALCOHOL REFORMING PROCESSES

¹*Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва*
E-mail: pylinina_ai@pfur.ru

²*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Растущие экологические требования и необходимость перехода к низкоуглеродной экономике обуславливают активный поиск возобновляемых источников энергии и сырья. В этом контексте спирты, получаемые из биомассы, представляют собой перспективную основу для экологически устойчивого производства водорода и синтез-газа — ключевых продуктов для химической промышленности и водородной энергетики. Каталитический риформинг биоспиртов является эффективным методом их конверсии, однако широкому внедрению процесса препятствуют проблемы дезактивации традиционных катализаторов, в частности, спекание активного металла и коксообразование. Разработка высокоэффективных, стабильных и селективных катализаторов для этих процессов имеет первостепенное практическое значение для создания экономически и экологически целесообразных технологий получения "зеленого" водорода и синтез-газа [1].

Целью работы является в установление взаимосвязи между структурой, составом катализатора и его функциональными свойствами в сложных условиях процессов риформинга (парового и углекислотного) этанола и глицерина. В качестве изменяющегося параметра выбран состав носителя, что позволило регулировать свойства активной фазы (размер частиц, силу взаимодействия металл-носитель), а также текстурные и кислотно-основные характеристики полученных катализаторов.

В работе рассмотрены никелевые катализаторы на основе комбинации оксидов алюминия и циркония (Al/Zr), а также оксидов алюминия и церия (Al/Ce). Выбор компонентов носителя направлен на улучшение текстурных характеристик (Al₂O₃), кислородообменных свойств и увеличение способности ингибировать коксообразование (CeO₂), а также на регулирование кислотно-основных свойств и увеличение термической устойчивости (ZrO₂) полученных образцов.

Все катализаторы были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции (РФА), термопрограммируемого восстановления (H₂-ТПД), метода

низкотемпературной десорбции азота (БЕТ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), электронного парамагнитного (ЭПР) и ферромагнитного (ФМР) резонанса, метода КР-спектроскопии, электронной просвечивающей микроскопии (ПЭМ). Результаты выявили ключевую роль состава носителя в силе взаимодействий металл-носитель (ВМН), размера частиц активной фазы и механизма дезактивации катализаторов в процессах риформинга.

В частности, для никелевых катализаторов с алюмо-иттербий стабилизированным диоксидом циркония $\text{Ni}/\text{xAl}_2\text{O}_3-(100-\text{x})[\text{Zr}_{0.97}\text{Yb}_{0.03}]\text{O}_2$ установлено, что различия в активности и стабильности образцов с разным соотношением $\text{Al}/(\text{ZrYb})$ связаны с различными соотношениями слабо и сильно взаимодействующих форм никеля и их количеством. Установлено, что количество ферромагнитных частиц никеля, участвующих в образовании водорода и СО в реакции углекислотного риформинга этанола (УКЭ), а также характер и степень графитизации углеродных отложений на поверхности и их взаимодействие с наночастицами никеля, определяющие стабильность катализатора, определяются составом носителя. Показано, что более высокое содержание кубической фазы диоксида циркония $c\text{-ZrO}_2$ в составе носителя увеличивает восстанавливаемость Ni^{2+} и образование Ni^0 за счет его координации в форме NiO с высоким взаимодействием металл-носитель и дефектной фазой шпинельного типа, что повышает устойчивость к образованию графита и углерода карбонильного типа в процессе УКЭ [2]. Наиболее активным в данной серии катализаторов был образец с соотношением $\text{Al}/(\text{ZrYb}) \approx 0.5$ (выходы водорода и СО при 650°C составили 48 и 45%, соответственно).

Стабилизация диоксида циркония оксидом церия в составе алюмо-циркониевого носителя $\text{Al}_2\text{O}_3-[\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}]\text{O}_2$ способствует формированию тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$, высокое содержание которой ($\text{Al}/\text{Zr} < 1$) приводит к образованию крупных частиц никеля (до ~ 40 нм) со слабым взаимодействием металл-носитель (ВМН), склонных к дезактивации вследствие образования графитированного углерода в ходе УКЭ. Соотношение $\text{Al}/\text{Zr} \geq 1$ позволяет достичь стабильного и сбалансированного выхода H_2 и СО ($\sim 77\%$ каждый, с соотношением CO/H_2 , близким к 1) и исключительной конверсии $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{CO}_2$ (100/63% при 650°C), благодаря наноразмерному Ni^0 , оптимальному ВМН и высокой термической стабильности [3]. Установлено, что высокая активность и стабильность катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3-[\text{Zr}_{0.88}\text{Ce}_{0.12}]\text{O}_2$ с соотношением $\text{Al}/\text{Zr} \geq 1$ открывают новые перспективы для их применения в качестве катализаторов углекислотной (УКГ) и

паровой (ПКГ) конверсии глицерина: в УКГ выходы H_2 и CO при $700^\circ C$ составляли 48 и 58%, соответственно, при конверсии глицерина и CO_2 — 60 и 57%, соответственно.

Установлено, что образцы $Ni/xAl_2O_3-(100-x)CeO_2$ проявляют активность в реакциях парового и углекислотного риформинга этанола. Лучшие результаты по активности и стабильности в случае парового риформинга этанола продемонстрировал образец с соотношением $Al/Ce = 9$, выход H_2 для которого составил 60%, что обусловлено наименьшим размером частиц ($\approx 10\text{—}11$ нм) активной фазы с высоким взаимодействием «металл-носитель», низкой концентрацией частиц никеля на поверхности, способствующих замедлению процесса зауглероживания. Установлено, что в случае углекислотного риформинга наиболее важным параметром, влияющим на активность и стабильность является количество кислородных вакансий CeO_2 , активирующих молекулы углекислого газа.

Совокупность полученных результатов открывает новые возможности для синтеза современных катализаторов для реакций риформинга спиртов.

Литература

1. Bac S., Keskin S., Avci A.K. Recent advances in sustainable syngas production by catalytic CO_2 reforming of ethanol and glycerol // *Sustainable Energy Fuels*. 2020. V. 4(3). P. 1029—1047. DOI: [10.1039/c9se00967a](https://doi.org/10.1039/c9se00967a)
2. Zhukova A., Fionov Y., Chuklina S., Mikhaleiko I., Fionov A.V., Isaikina O., Zhukov D.Yu., de Lima A.M. CO_2 reforming of ethanol over $Ni/Al_2O_3-(Zr-Yb)O_2$ catalysts: The effect of Zr:Al ratio on nickel activity and carbon formation // *Energy&Fuels*. 2024. V. 38. P. 482—498. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.3c03421](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c03421)
3. Fionov Y., Khlusova K., Chuklina S., Mushtakov A., Fionov A.S., Zhukov D.Yu., Averin A.A., Zhukova A.I. High-performance $Ni/Al_2O_3-(Zr+Ce)O_2$ catalysts for syngas production via ethanol dry reforming // *Fuel*. 2024. V. 376. ID 132685. DOI: [10.1016/j.fuel.2024.132685](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132685)

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФРАКЦИЙ
СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ В СОСТАВЕ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Береснева О.В., Чернышева А.В., Колобков Б.И.

**EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF USING SYNTHETIC OIL
FRACTIONS IN DIESEL FUEL**

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», Москва

E-mail: 25_nii_tehreg@mil.ru

В настоящее время сырьевая база для изготовления так называемых ненефтяных топлив значительно расширена. Основой для их создания становятся каменный и бурый уголь, природный, попутный и сланцевый газы, биомасса, древесина, микроводоросли [1]. В продолжение предыдущих исследований [1-4] целью проведенной работы авторы ставили изучение свойств керосиновых и дизельных фракций легкой синтетической нефти компании ООО «ИНФРА Технологии», полученной из природного газа синтезом Фишера-Тропша, а также формирование рекомендаций по их перспективному использованию.

Была проведена дистилляция керосиновых и дизельных фракций синтетической нефти ООО «ИНФРА Технологии» на узкие фракции с диапазонами кипения: от 140°C до 170°C; от 170°C до 200°C; от 200°C до 230°C; от 230°C до 260°C; от 260°C до 290°C; от 290°C до 310°C; от 310°C до 340°C.

Полученные физико-химические и эксплуатационные свойства нефтяных гидроочищенных дизельных фракций и их смесевых компонентов — керосиновых и дизельных фракций синтетической нефти ООО «ИНФРА Технологии» приведены в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, керосиновые и дизельные фракции синтетической нефти, кроме фракции с температурным интервалом кипения от 290°C до 310°C, имеют значения ПТФ, соответствующие нормам для летних и зимних ДТ. По уровню смазывающей способности наблюдается противоположная картина.

План эксперимента по компонентному составу смесевых дизельных топлив с дизельными фракциями синтетической нефти представлен в табл. 2.

Полученные основные физико-химические и эксплуатационные свойства смесевых дизельных топлив с дизельными фракциями синтетической нефти приведены в табл. 3.

Во всех образцах показатель цетанового числа с запасом на несколько единиц превысил норму. Это характеризует фракции синтетической нефти с диапазонами кипения: от 140°C до 170°C; от 170°C до 200°C; от 200°C до 230°C, от 230°C до 260°C;

от 260°C до 290°C как компоненты с хорошими цетаноповышающими свойствами и исключает необходимость применения цетаноповышающей присадки. Данное свойство дизельных фракций синтетической нефти также повышает эффективность действия противоизносной присадки.

Оптимизация компонентного состава дизельного топлива может быть проведена по показателю предельной температуры фильтруемости.

Таблица 1. Физико-химические и эксплуатационные свойства нефтяных гидроочищенных дизельных фракций и узких керосиновых и дизельных фракций синтетической нефти ООО «ИНФРА Технологии»

Наименование показателя, единицы измерения	Норма	Метод испытаний	Фракции							
			Обр. №1	Обр. №2	Обр. №3	Обр. №4	Обр. №5	Обр. №6	ДТ г/о летнее	ДТ г/о зимнее
			140°C-170°C	170°C-200°C	200°C-230°C	230°C-260°C	260°C-290°C	290°C-310°C	-	-
1 Цетановое число, не менее	Л: 51 З: 47	ГОСТ 3122			> 60.0	> 60.0	> 60.0		49.0	45.8
2 Фракционный состав: – при температуре 250°C, % (по объему,) менее – при температуре 350°C, % (по объему,) не менее – 95 % (по объему) перегоняется при температуре, °C, не более	65 85 360	ГОСТ ISO 3405							0 95 351	4 97 346
3 Кинематическая вязкость при 40°C, мм²/с	2,00–4,50	ГОСТ 33768	0.761	0.999	1.379	1.916	2.735	3.370	5.914	1.949
4 Температура вспышки в закрытом тигле, °C, более	55	ГОСТ ISO 2719, ГОСТ 6356	34	46	67	84	102	112	127	59
5 Плотность при 15°C/20 °C, кг/м³*	820,0-845,0Л 800,0–840,0З	По ГОСТ 390	731.7/727.3	747.2/743/6	759.8/756.3	771.3/767.7	781.8/ 787.1/	787.1/	835.8/	817.8/
6 Предельная температура фильтруемости, °C, не более	Минус 5	ГОСТ 22254	Ниже минус 60	Минус 53	Минус 38	Минус 21	Минус 6	0	Минус 2	Минус 38
7 Температура помутнения, °C, не более*	З: минус 28; Л: минус 5	ГОСТ 5066	Менее минус 60	Минус 50	Минус 33	Минус 15	Минус 1	10	0	Минус 35
12 Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60°C, мкм, не более	460	ГОСТ ISO 12156	620	645	606	603	534	397	562	516

*Л – норма для летнего ДТ сорта С, З – норма для зимнего ДТ класса 3

Таблица 2. План эксперимента по компонентному составу смесевых дизельных топлив с дизельными фракциями синтетической нефти

№ образца	ДТ г/о летнее мас.%	140°С—170°С мас.%	170°С—200°С мас.%	200°С—230°С мас.%	230°С—260°С мас.%	260°С—290°С мас.%
7	80	0	0	5	10	5
8	80	0	0	10	10	0
	ДТ г/о зимнее мас.%					
9	80	0	10	5	5	0
10	80	10	10	0	0	0

Результаты смазывающей способности полученных образцов смесового дизельного топлива показали, что введение противоизносных присадок как на основе жирных кислот таллового масла (ГТ-16 и Байкат), так и на основе жирных кислот растительных масел (ЦРПП 4031Т) в количествах 0.05 мас.%, заметно и в равной степени улучшает до требуемого уровня смазывающую способность нефтяной дизельной фракции и смесового дизельного топлива на его основе.

Проведенная оптимизация состава дизельного топлива, содержащего добавку фракции синтетической нефти, полученной по методу Фишера-Тропша, позволила получить топливную композицию, которая может применяться как марка летнего дизельного топлива ЕВРО, сорта С экологического класса К5 по ГОСТ Р 52368-2005 и ГОСТ 32511-2013 для эксплуатации дизельных двигателей наземной и судовой техники.

Литература

1. Колобков Б.И., Лунева В.В., Ощенко А.П., Губарева В.А., Черных А.В., Мордкович В.З., Митберг Э.Б., Нехаев А.И. Свойства и перспективы практического использования дизельной фракции легкой синтетической нефти, полученной методом Фишера-Тропша // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2020. № 6. С. 6—12.
2. Колобков Б.И., Рудакова А.А., Быстров В.Ю. Качество бензиновой и дизельной фракций легкой синтетической нефти // *Труды 25 ГосНИИ МО РФ*. 2020. Вып. 59. С. 133—147.
3. Береснева О.В., Колобков Б.И., Чернышёва А.В. Оценка возможности применения синтетической дизельной фракции в качестве компонента дизельного топлива // В сборнике: *Современные проблемы газохимии. Сборник тезисов докладов XIII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии*. Москва, 2023. С. 222—225.
4. Береснева О.В., Чернышева А.В., Колобков Б.И., Губарева В.А., Митберг Э.Б. Перспективы применения гидрированных керосиновых и дизельных фракций синтетической нефти в составе моторных топлив // *Труды 25 ГосНИИ МО РФ*. 2024. Вып. 62. С. 134—145.

Таблица 3. Физико-химические и эксплуатационные свойства смесевых дизельных топлив с дизельными фракциями синтетической нефти

Наименование показателя	Норма	Метод испытаний	Обр. № 7	Обр. № 8	ДТ г/о летнее	Обр. № 9	Обр. № 10	ДТ г/о зимнее
1 Цетановое число	Не менее 51 Л Не менее 47 З	По ГОСТ 3122	57.3	56.3	49.0	49.2	48.0	45.8
2 Фракционный состав: – при температуре 250 °С % об., менее – при температуре 350 °С % об., не менее – 95 % об. перегоняется при температуре, °С, не более	65 85 360	По ГОСТ ISO 3405	13 96 346	17 96 343	0 95 351	23 98 342	24 98 338	4 97 346
3 Кинематическая вязкость при 40 °С, мм²/с*	2.000—4.500 Л 1.400—4.000 З	По ГОСТ 33	4.182	3.537	5.914	1.794	1.534	1.949
4 Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С*	Не менее 55 Л Не менее 30 З	По ГОСТ 6356	103	99.5	127	49	46.5	59
5 Плотность при 15 °С, кг/м³*	820.0—845.0 Л 800.0—840.0 З	По ГОСТ 390	820.9	820.1	835.8	802.4	800.0	817.8
6 Предельная температура фильтруемости, °С*	Не выше минус 5 Л Не выше минус 38 З	По ГОСТ 22254	Минус 5	Минус 6	Минус 2	Минус 38	Минус 38	Минус 38
7 Температура помутнения, °С*	Не выше минус 28 З	По ЕН 23015:1994	Минус 2	Минус 3	0	Минус 35	Минус 35	Минус 35
8 Смазывающая способность: – скорректированный диаметр пятна износа при 60°С, мкм	Не более 460	По ГОСТ Р ИСО 12156-1	567	572	562	538	540	516

* Л — норма для летнего ДТ сорта С, З — норма для зимнего ДТ класса З

**ПОЛУЧЕНИЕ БИОНЕФТИ ТЕРМОРАСТВОРЕНИЕМ БИОУГЛЕЙ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИЕЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Манжиков М.А., Иванцов М.И., Крылова А.Ю., Куликова М.В.

**OBTAINING BIO-OIL BY THERMAL DISSOLUTION OF BIOCHARS
SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL CARBONIZATION OF CELLULOSE**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: m.manzhikov.work@gmail.com

Переработка вторичной биомассы в топливо является актуальной проблемой современности [1]. Главный недостаток синтетического топлива, полученного прямым ожигением биомассы, — высокое содержание кислорода [2], и, как следствие, повышенная в сравнении с нефтепродуктами коррозионная активность [3]. Снизить концентрацию кислорода в используемом материале позволяют широко известные процессы деоксигенации: пиролиз, торрефикация и гидротермальная карбонизация (ГТК). С точки зрения выхода и мягкости условий ГТК — наиболее привлекательный процесс. Результатом ГТК является биоуголь.

Преобладающим компонентом вторичной биомассы зачастую выступает целлюлоза. В табл. 1 продемонстрирован элементный состав микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), подвергшейся гидротермальной карбонизации при температурах 190 и 230°C в течение 4 и 10 ч.

Таблица 2. Влияние условий карбонизации на элементный состав биоугля, полученного при ГТК целлюлозы

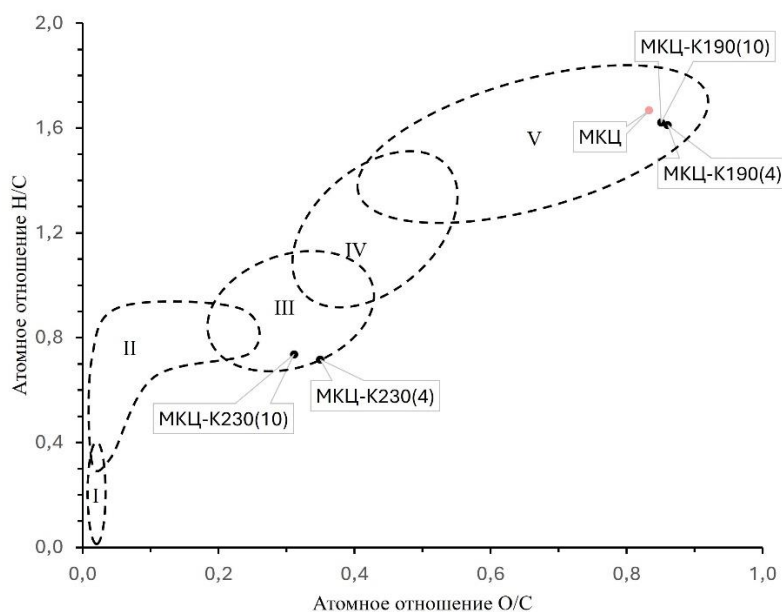
Образец	Условия ГТК		Элементный состав, мас.% ОМ*		
	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	С	Н	О
МКЦ-K190(4)	190	4	43.9	5.9	50.2
МКЦ-K190(10)		10	44.1	6.0	49.9
МКЦ-K230(4)	230	4	65.6	3.9	30.5
МКЦ-K230(10)		10	67.7	4.2	28.1

* ОМ — органическая масса

Установлено, что температура ГТК в 230°C является более предпочтительной, т.к. при 190°C состав карбонизатов остаётся приближенным к элементному составу МКЦ (44/5 мас.% С, 6/2 мас.% Н, 49/3 мас.% О). При повышении температуры содержание углерода в биоугле возрастает с 44 до 65 мас.%, а содержание кислорода сокращается более чем в 1.5 раза. Также примечательно, что длительность ГТК не оказывает значимого влияния на выход и состав получаемых биоуглей.

Для лучшей визуализации полученные биоугли были нанесены на диаграмму ван Кревелена (рис. 1) [4]. Биоугли, полученные при 230°C имеют элементный состав, близкий к составу природных углей.

Следующим этапом синтеза бионефти выступает хорошо изученный гидрогенизационный процесс [5] терморастворения в присутствии водород-донорного растворителя (тетралина) и атмосфере H_2 .



I — Антрацит, II — битуминозный уголь, III — бурый уголь, IV — торф, V — биомасса.
Рис. 1. Диаграмма ван Кревелена/

В табл.2 показано, что повышение температуры термообработки на этапе карбонизации со 190 до 230° приводит к уменьшению доли первичных жидких фракций с 75 до 45 мас.% и соответствующему повышению доли высококипящих фракций. Было высказано предположение, что в этом случае ГТК приводит к большей степени ароматичности биоугля, что обуславливает повышенный выход плотных структур. Это положение косвенно подтверждается техническим анализом: выход летучих выше в случае биоуглей, полученных в более мягких условиях (90.8 и 49.7 мас.% соответственно). При этом арифметическая сумма фракций первичных жидких и фракций экстракции сохраняется, но изменяется массовое распределение УВ и ароматики по ним.

Табл. 2. Влияние условий карбонизации на массовый выход продуктов термического растворения биоугля, полученного при ГТК целлюлозы

Образец	Условия ГТК		χ , %	Состав продуктов, мас. %				
	$T, ^\circ\text{C}$	τ , ч		Жидкие	А	ПА	Газы	Твёрдые
МКЦ-K190(4)	190	4	95.4	74.9	3.8	0.5	16.2	4.6
МКЦ-K190(10)		10	96.3	72.3	3.8	5.0	15.2	3.7
МКЦ-K230(4)	230	4	89.5	43.2	12.4	20.1	13.8	10.5
МКЦ-K230(10)		10	93.1	46.9	15.4	16.9	13.9	6.9
МКЦ			94.9	73.4	0.8	3.7	17.0	5.1

А – асфальтены, ПА – преасфальтены.

Таким образом, была продемонстрирована возможность частичного деоксигенирования товарной микрокристаллической целлюлозы при помощи гидротермальной карбонизации в биоугли. При этом установлено, что ниже 200°C в некаталитических условиях превращение не протекает.

Установлена возможность практически полного термического растворения биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией, в тетралине с получением до 70% бионефти. Показано, что качество биоуглей влияет на выход и состав продуктов терморазложения.

Работа выполнена за счёт госзадания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук.

Литература

1. Мурзин Д. Ю., Симакова И. Л., Катализ в промышленности 2023. Том. 3. С. 8.
2. Rinaldi R., Schüth F., Energy Environ. Sci. 2009. Vol. 2. № 6. P. 610.
3. Lu Q., Zhang J., Zhu X., Chinese Sci. Bull. 2008. Vol. 53. № 23. P. 3726.
4. Durand B., Paratte M., Geol. Soc. Spec. Publ. 1983. Vol. 12. P. 255.
5. Zhao F., Liu Y., Lu N. et al., Energy Reports 2021. Vol. 7. P. 4249.

**ГИДРОПЕРЕРАБОТКА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЛИГНИНОВОЙ
ФРАКЦИИ БИОНЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
IN SITU СИНТЕЗИРОВАННОГО ОКСИДА МОЛИБДЕНА
Мухтарова М., Голубева М.А., Борисов Р.С., Максимов А.Л.
**HYDROPROCESSING OF LOW-MOLECULAR WEIGHT FRACTION OF
BIO-OIL USING *IN SITU* FORMED MOLYBDENUM OXIDE CATALYST****

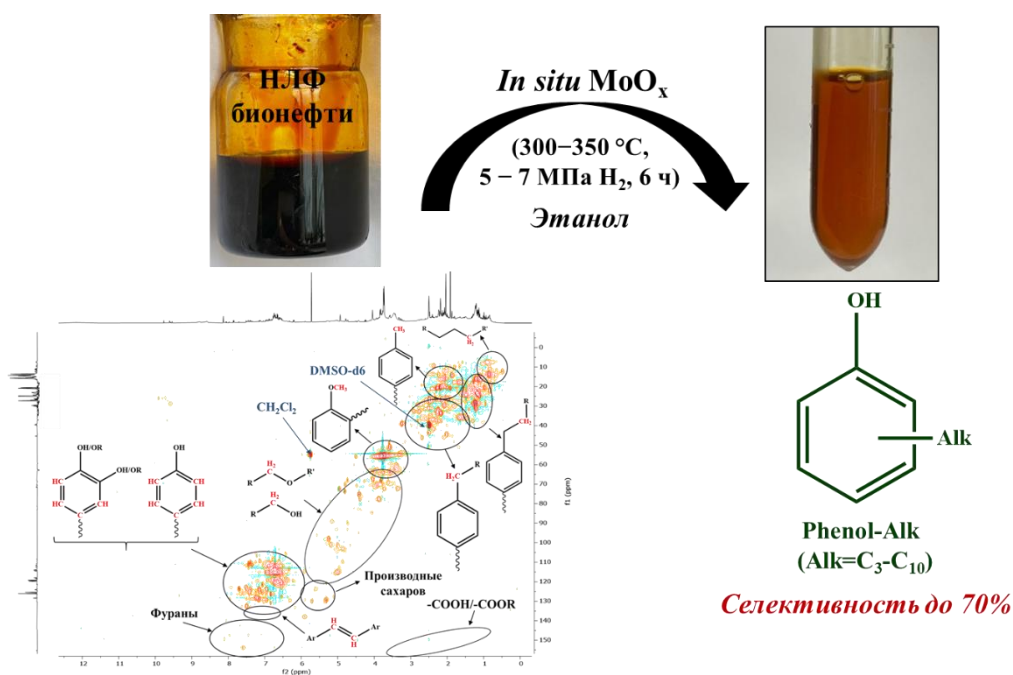
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: mukhtarova@ips.ac.ru

В связи с истощением запасов традиционных источников энергии и ухудшением экологического состояния окружающей среды поиск эффективного подхода для переработки возобновляемых ресурсов является одной из актуальных задач научного сообщества. В свою очередь, селективная гидропереработка такого возобновляемого ресурса, как лигниноцеллюлозная биомасса, позволяет получать ценные нефтехимические продукты и компоненты топлив. Наиболее распространённой технологией переработки лигноцеллюлозной биомассы является получение бионефти в результате быстрого пиролиза и её последующая каталитическая гидродеоксигенация. Бионефть — это смесь различных кислородсодержащих соединений (содержание кислорода до 35—40 мас.%), таких как фенолы, фураны, карбоновые кислоты, эфиры, ароматические спирты и др. [1]. Необходимая фракция для дальнейших гидропревращений в целевые продукты может быть выделена путем предварительного фракционирования бионефти. Так, в ходе последовательной экстракции бионефти водой и дихлорметаном получают низкомолекулярную лигниную фракцию (НЛФ), представляющая собой смесь различных фенольных соединений [2, 3]. Большинство работ по гидропереработке лигнина, бионефти и их модельных соединений посвящены получению ароматических соединений с 6—8 атомами углерода (бензол, толуол, ксилолы) в ходе гидропревращений различных фенолов (фенола, гваякола, сирингола, анизола и др.). Однако получение ароматических соединений с длинными алкильными заместителями позволяет производить компоненты дизельного топлива из возобновляемого сырья. Например, алкилфенолы (алкил = C_3-C_{10}) с различной длиной углеродной цепи являются одними из целевых продуктов в виду возможности их дальнейшего превращения в алкилциклогексаны — компоненты реактивного топлива.

В предыдущих работах нами были изучены гидропревращения модельных соединений лигнина с использованием *in situ* синтезированных катализаторов на основе оксида молибдена и вольфрама [4, 5]. Было показано, что наибольшей активностью в реакции гидродеоксигенации характеризуется *in situ* MoO_x , поэтому данный катализатор был выбран для изучения гидропереработки реального сырья, НЛФ бионефти.

Кислородные вакансии на поверхности оксидов переходных металлов играют ключевую роль в гидродеоксигенации. В свою очередь кислотные центры Бренстеда и Льюиса являются активными центрами в реакциях как гидродеоксигенации, так и алкилирования. По сравнению с традиционными катализаторами гидропроцессов, катализаторы на основе соединений переходных металлов характеризуются более низкой стоимостью. Кроме того, предложенный *in situ* метод синтеза каталитических систем непосредственно в ходе реакции значительно упрощает процесс.



бионефти в основном представлена различными производными фенола, в результате гидродеоксигенации и алкилирования которых образовывались алкилфенолы. Следует отметить, что селективность по алкилфенолам составила всего 3% при проведении реакции без катализатора и 22% при проведении реакции без внешнего давления водорода. Наибольшая селективность по алкилфенолам составила 70% с использованием оксида молибдена в качестве катализатора при 350°C и 5 МПа. Кроме того, была продемонстрирована возможность получения компонентов реактивного топлива, алкилциклогексанов, в результате гидрирования полученных алкилфенолов на промышленном катализаторе Pd/C. Селективность по алкилциклогексанам составила 84%.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИХХС РАН (Тема № 5).

Литература

1. Stelmach S., Ignasiak K., Czardybon A., Bigda J. Evaluation of bio-oils in terms of fuel properties // *Processes*. 2023. V. 11(12). P. 3317. DOI: [10.20944/preprints202310.2061.v1](https://doi.org/10.20944/preprints202310.2061.v1)
2. Fonts I., Lázaro C., Cornejo A., Sánchez J.L., Afailal Z., Gil-Lalaguna N., Arauzo J.M. Bio-oil fractionation according to polarity and molecular size: characterization and application as antioxidants // *Energy Fuels*. 2024. V. 38(19). P. 18688—18704. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.4c02641](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c02641)
3. Oasmaa A., Kuoppala E., Solantausta Y. Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid // *Energy Fuels*. 2003. V. 17(2). P. 433—443. DOI: [10.1021/ef020206g](https://doi.org/10.1021/ef020206g)
4. Mukhtarova M., Golubeva M.A., Sadovnikov A.A., Maximov A.L. Selective hydroprocessing of diphenyl ether into benzene over in situ generated MoO_x and WO_x// *Applied Catalysis, B*. 2024. V. 351. ID 123999. DOI: [10.1016/j.apcatb.2024.123999](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123999)
5. Mukhtarova M., Golubeva M.A., Sadovnikov A.A., Maximov A.L. Guaiacol to aromatics: Efficient transformation over *in situ*-generated molybdenum and tungsten oxides // *Catalysts*. 2023. V. 13(2). P. 263. DOI: [10.3390/catal13020263](https://doi.org/10.3390/catal13020263)

**ГИДРИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ, СОДЕРЖАЩЕЙ
СОЕДИНЕНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОНЕФТИ НА КАТАЛИЗАТОРАХ
НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ**

Дубиняк А.М., Егазьянц С.В.

**HYDROGENATION OF A MODEL MIXTURE CONTAINING
LIGNOCELLULOSIC BIO-OIL COMPOUNDS ON CATALYSTS BASED ON
POROUS AROMATIC FRAMEWORKS**

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: atesller@mail.ru

Пористые ароматические каркасы (PAFs) — органические полимеры, состоящие из соединенных С-С-связями бензольных колец — считаются перспективными носителями для гетерогенных катализаторов. Ключевые преимущества данных материалов включают высокую термическую и химическую стабильность, а также развитую поверхность. Широкие возможности функционализации ароматических структур позволяют целенаправленно регулировать свойства PAF в соответствии с изучаемыми каталитическими процессами и целевыми продуктами.

В текущей работе было проведено гидрирование многокомпонентной смеси, имитирующей состав реальной бионефти, её состав представлен в Таблица 13. Гидрирование модельной смеси была проведена на катализаторах на основе модифицированных кислотными и основными функциональными группами носителей PAF-30-NH₂ и PAF-30-SO₃H в соответствующих оптимальных условиях. Состав продуктов был установлен методом ГХ/МС.

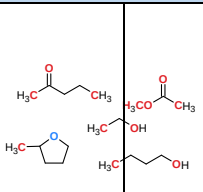
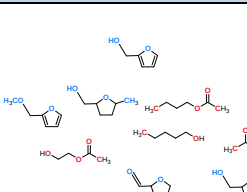
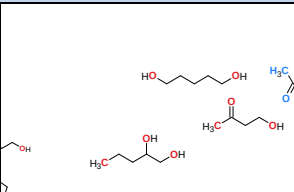
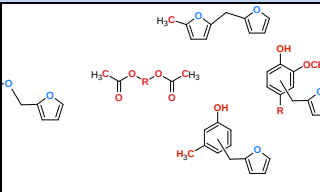
Таблица 13. Состав модельной многокомпонентной смеси.

Соединение	Концентрация, моль/л
метанол	0.743
левулиновая кислота	0.295
фурфурол	1.0875
5-гидроксиметилфурфурол	0.256
2-метилфуран	0.113
фенол	0.285
гваякол	0.358
м-крезол	0.238
уксусная кислота	3.5
ванилин	0.091
вода	17
ацетальдегид	0.895
глиоксаль	0.876
2,5-гександион	0.427
1,4-бутандиол	0.113
Фурфуриловый спирт	0.173

2-метокси-4-пропилфенол	0.156
2,6-диметоксифенол	0.038
4-этил-2-метоксифенол	0.084
2,6-диметокси-4-метилфенол	0.033

В Таблица представлены результаты гидрирования модельной смеси на катализаторах Me-PAF-30-NH₂ (Me = Ru, Pd, Pt). Продукты реакции были разделены на четыре группы в зависимости от температуры кипения и молекулярной массы. Наибольший выход продуктов наблюдается для катализатора Pt-PAF-30-NH₂ (≈ 15 %). Стоит отметить, что наблюдается образование продуктов алкилирования производных фенола фурфуриловым спиртом. Данные продукты могут образовываться как за счет кислот, присутствующих в модельной смеси, так и благодаря свойствам непосредственно катализатора. Для катализаторов на основе носителя PAF-30-NH₂ наблюдается высокая степень этерификации уксусной кислоты, активное гидрирование фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола, а также образование спиртов, диолов и алкилирование ароматических соединений.

Таблица 2. Гидрирование модельной смеси в оптимизированных условиях на катализаторах, модифицированных аминогруппами.

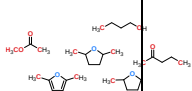
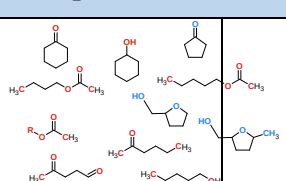
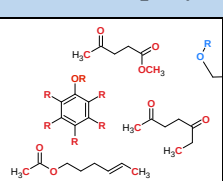
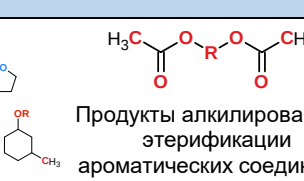
Катализатор	В ыход пр-ов	Распределение и селективность продуктов, %			
					
Ru-PAF-30-NH ₂	≈ 7%	5%	10%	47%	38%
Pd-PAF-30-NH ₂	≈ 14%	20%	8%	42%	30%
Pt-PAF-30-NH ₂	≈ 15%	11%	30%	24%	35%

Условия реакции: модельная смесь 500 мкл, катализатор (10 мг), 5 МПа Н₂, 120°С, 4 ч.

Результаты гидрирования модельной смеси на катализаторах, модифицированных сульфогруппами, представлены в

Таблица 3. Наибольший выход продуктов наблюдается на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H (3%), при этом состав продуктов заметно отличается от предыдущих экспериментов. Среди низкокипящих продуктов присутствуют диметилфуран и диметилтетрагидрофуран, также есть продукты гидродеоксигенации ароматических соединений. При этом продукты алкилирования ароматики практически отсутствуют, но среди всех групп продуктов есть большое количество различных эфиров.

Таблица 3. Гидрирование модельной смеси.

Катализатор	Выход пр-ов	Распределение и селективность продуктов, %			
					
Pt-PAF-30-SO ₃ H (5%)	≈ 12%	13%	16%	51%	20%
Pt-PAF-30-SO ₃ H (3%)	≈ 19%	36%	17%	32%	15%
Pd-PAF-30-SO ₃ H (3%)	≈ 5%	<1%	<1%	8%	92%

Условия реакции: модельная смесь 500 мкл, катализатор (10 мг), 2 МПа H₂, 130 °С, 4 ч.

**RU-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ
МИКРОМЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ СТРУКТОРНОГО ТИПА MFI ДЛЯ
ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИОНЕФТИ**
Климовский В.А., Засыпалов Г.О., Николаенко О.А., Готов А.П., Винокуров В.А.
**RU-CONTAINING CATALYSTS BASED ON MICROMESOPOROUS
ZEOLITE WITH MFI-TYPE STRUCTURE FOR HYDRODEOXYGENATION OF
BIOOIL COMPONENTS**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: vovan.klimovsky@gmail.com

В последнее время наблюдается повышенный спрос на жидкие энергоносители — бензин и дизель, растет потребление ценных мономеров и субстратов нефтехимии. Активный рост промышленности и повышение благосостояния жителей Китая и Индии позволяют утверждать, что спрос на перечисленные товары останется высоким. С другой стороны, добывать углеродсодержащее сырье из традиционных источников становится все дороже и сложнее, а мировые запасы ископаемого топлива могут закончиться в течении ближайших десятилетий. Кроме того, резкие изменения цен на традиционные энергоносители в период пандемии COVID-19 указывают на крайне низкую эластичность рынка нефти и газа. Эффективным решением актуальных проблем мирового энергетического сектора является поиск альтернативных источников углеродсодержащего сырья.

Производство биотоплива первого поколения характеризуется рядом серьезных недостатков, поскольку конкурирует с крупнотоннажным производством биоэтанола и пищевой промышленностью. Производство биотоплива третьего поколения из биомассы водорослей осложняется высоким содержанием азота (до 10 мас.%) в сырье, что накладывает ограничения на последующую каталитическую переработку и использование таких топлив [1]. Наиболее перспективным представляется получение биотоплив второго поколения из непищевой лигноцеллюлозной биомассы. Мировое годовое производство лигноцеллюлозной биомассы оценивается примерно в 181.5 млрд т. Кроме того, лигноцеллюлозная биомасса является самым распространенным источником возобновляемого растительного сырья, лигнин, входящий в ее состав, занимает первое место по запасам ароматических соединений на планете, а переработка биомассы косвенно снижает выбросы диоксида углерода в атмосферу [2].

Мгновенный пиролиз лигноцеллюлозной биомассы позволяет производить жидкий продукт (бионефть) с выходом до 75 мас.%. Свойства полученной бионефти (высокая вязкость и кислотность, склонность к полимеризации и расслоению) ограничивают её прямое использование в качестве моторного топлива. Каталитическая

гидродеоксигенация (ГДО) позволяет снизить содержание кислородсодержащих соединений в бионефти и использовать получаемый гидрогенизат в качестве компонента моторного топлива или сырья нефтехимии.

Оптимальными катализаторами ГДО лигноцеллюлозной бионефти считаются благородные металлы нанесенные на цеолитсодержащий носитель. Благодаря высокой плотности кислотных центров на поверхности цеолитов в процессе ГДО создаются условия, способствующие разрыву связей Саром-О в фенольных фрагментах. Однако микропоры цеолитов затрудняют доступ объемных молекул сырья к активным центрам, что может провоцировать быстрое коксообразование [3]. Решением данной проблемы может стать использование носителей с иерархической микро-мезопористой структурой, где мезопоры обеспечивают эффективный транспорт реагентов.

В настоящей работе были получены микро-мезопористые композитные материалы на основе цеолита структурного типа MFI, синтезированные темплатным и бестемплатным способами. В качестве дополнительного источника Al и Si были использованы алюмосиликатные нанотрубки галлуазита. Галлуазит — природный минерал с уникальной структурой, образованный путем сворачивания алюмосиликатных слоев каолина в полые трубки, внешняя поверхность которых имеет отрицательный, а внутренняя — положительный заряд. Описанные свойства открывают широкие возможности для синтеза материалов на основе галлуазита с последующим использованием в качестве носителей катализаторов.

Синтезированные микро-мезопористые композитные материалы были использованы в качестве носителей Ru-содержащих катализаторов ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти. Катализаторы на основе цеолита типа MFI, синтезированного темплатным и бестемплатным методами, обозначили как Ru/MFI(т):ГНТ и Ru/MFI(бт):ГНТ соответственно. Изучена активность синтезированных катализаторов в ГДО модельных соединений бионефти – гваякола, анизол и фенола. Исследование активности проводили в интервале температур 120—180°C в реакторах периодического действия при давлении $H_2 = 3.0$ МПа и мольном соотношении субстрат/металл = 200. На рис. 1 представлены результаты ГДО гваякола при использовании в качестве растворителя воды.

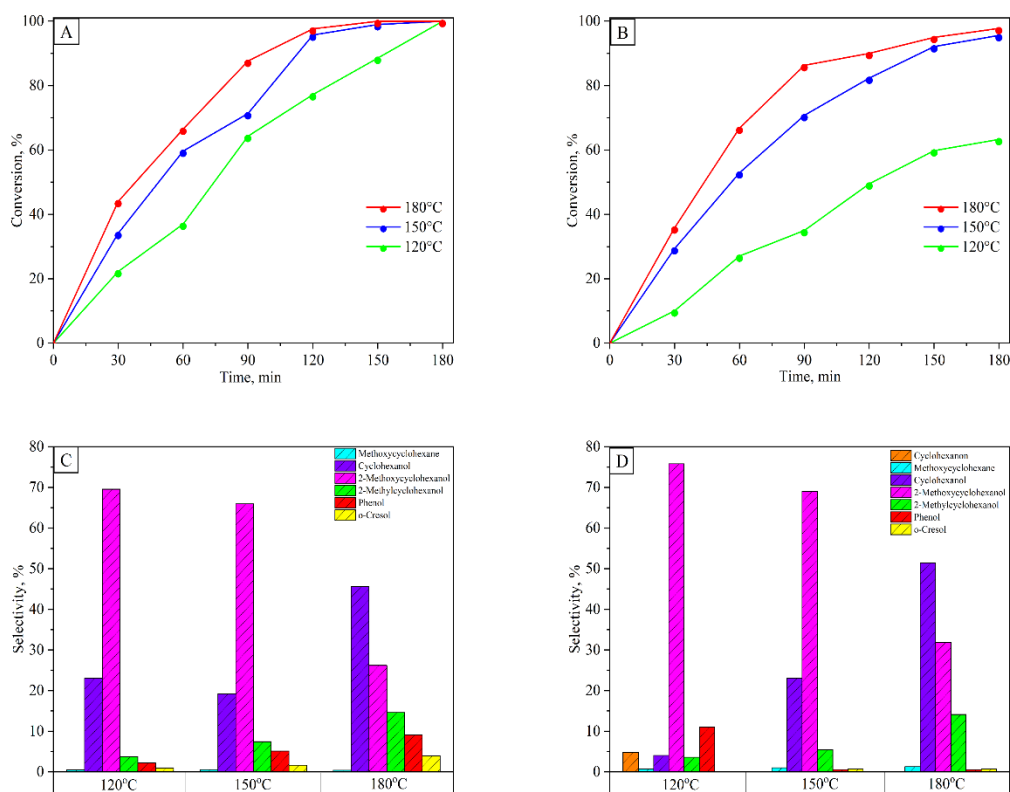


Рис. 1. Кинетика/распределение продуктов ГДО гваякола в присутствии катализаторов Ru/MFI(γ):ГНТ (А,С) и Ru/MFI(βγ):ГНТ (В,Д). Условия реакции: мольное соотношение гваякол/Ru = 200, давление 3 МПа, растворитель — вода.

Катализатор Ru/MFI(γ):ГНТ обеспечил полное превращение гваякола за 3 ч во всем диапазоне исследованных температур. При 120°C основным продуктом реакции стал 2-метоксициклогексанол, что свидетельствует о преобладании маршрута гидрирования ароматического ядра гваякола без удаления кислородсодержащих функциональных групп. Рост температуры до 180°C изменил механизм процесса в сторону деметоксилирования с последующим гидрированием, что подтверждается появлением фенола (9%) и циклогексанола (46%) в продуктах реакции. Кроме того, при высоких температурах возросла селективность образования продуктов побочной реакции трансалкилирования — *o*-крезола и 2-метилциклогексанола.

Каталитическая система Ru/MFI(βγ):ГНТ показала сниженную активность в области низких температур, однако при 180°C конверсия составила 98%. Аналогично первому образцу, с ростом температуры усиливался гидрогенолиз связей C_{аром}-O, максимальная селективность по циклогексанолу составила 51%. Из-за умеренной

кислотности данного катализатора выход продуктов трансалкилирования оказался ниже по сравнению с Ru/MFI(т):ГНТ.

Представленные результаты доказывают перспективность использования синтезированных каталитических систем в ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти. Использование нанотрубок галлуазита в качестве компонента катализатора позволило повысить селективность по целевому компоненту (циклогексанолу) при сохранении высокой конверсии модельного сырья.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSZE-2023-0005.

Литература

1. Li Y., Zhang C., Liu Y., Tang S., Chen G., Zhang R., Tang X. Coke formation on the surface of Ni/HZSM-5 and Ni-Cu/HZSM-5 catalysts during bio-oil hydrodeoxygenation. // *Fuel*. 2017. V. 189. P. 23—31. DOI: [10.1016/j.fuel.2016.10.047](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.047)
2. Lee J., Kim S., You S., Park Y.-K. Bioenergy generation from thermochemical conversion of lignocellulosic biomass-based integrated renewable energy systems // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2023. V. 178. ID 113240. DOI: [10.1016/j.rser.2023.113240](https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113240)
3. Simakova I.L., Demidova Yu.S., Simonov M.N., Niphadkar P.S., Bokade V.V. Devi N., Dhepe P.L., Murzin D.Yu. Mesoporous carbon and microporous zeolite supported Ru catalysts for selective levulinic acid hydrogenation into γ -valerolactone // *Catalysis for Sustainable Energy*. 2019. V. 6(1). P. 38—50. DOI: [10.1515/cse-2019-0004](https://doi.org/10.1515/cse-2019-0004)

**ПОЛУЧЕНИЕ И ОЦЕНКА СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ДИЗЕЛЬНОГО
ТОПЛИВА, СОДЕРЖАЩИХ ЭФИРЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО
МАСЛА**

Степанов Е.Д., Буров Е.А.

**THE PRODUCTION OF AND EVALUATION OF PROPERTIES OF DIESEL
FUEL SAMPLES CONTAINING ESTERS OF TALL OIL FATTY ACIDS**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: stepanov.elisey.dm@yandex.ru

На рубеже XX—XXI веков ужесточение экологических норм и истощение нефтяных ресурсов активизировали поиск альтернатив традиционному топливу. Одним из перспективных направлений стало развитие биотоплива на основе возобновляемого сырья, например, сложные эфиры жирных кислот (ЭЖК). Исходным сырьем могут служить растительные культуры, отработанные кулинарные масла или побочные продукты лесохимии.

В данной работе изучен один из потенциальных для России сырьевой ресурс — талловое масло (ТМ), которое представляет из себя темную вязкую жидкость, побочный продукт сульфоварки древесины. Талловое масло содержит 30—50% смоляных кислот (главным образом абиетиновая и её изомеры) и 35—54% свободных жирных кислот (СЖК) (олеиновая, линолевая, линоленовая). В РФ особый интерес представляет использование побочных продуктов лесохимической и деревообрабатывающей промышленности, так как объем одного только ТМ превышает 2 млн т в год (15—20% сырьевой базы) [1].

Целью данной работы является оценка влияния продуктов этерификации (ПЭ) очищенной фракции жирных кислот талловых масел (ЖКТМ) на физико-химические и эксплуатационные характеристики гидроочищенного дизельного топлива (ГО ДТ). Исследование направлено на определение оптимальных концентраций ПЭ в смесевых композициях, соответствующих требованиям ГОСТ 33131–2014, и оценку перспектив их промышленного применения.

В качестве реагента использовался *n*-бутанол. Соотношение ЖКТМ к *n*-бутанол 1:3. В качестве катализатора была использована ионообменная смола марки Токем-103. Процесс проводился при температуре 115—120°C, время синтеза — 5 ч, выход продукта составлял 85—90 %. Об окончании синтеза судили по: кислотному числу, изменении температуры реакционной смеси и завершении выделения воды. Были исследованы полученные эфиры из ЖКТМ и бутилового спирта. Качественные показатели приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели бутилового эфира ЖКТМ

Наименование показателя	Значение
Плотность при 20°C, кг/м ³	880
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	5.4
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	2.3
Кислотное число, мг КОН/ 1 г	9.28
Температура застывания, °C	-25
Температура помутнения, °C	-19
Содержание серы, мг/кг	128
Температура вспышки в открытом тигле, °C	212

Для оценки совместимости ПЭ с ГО ДТ были приготовлены смеси эфиров в концентрациях от 6% до 50% (табл. 2). Основной акцент делается на составах с концентрацией 6% и 20% ЭЖК, соответствующих стандарту ГОСТ 33131–2014 «Смеси биодизельного топлива (B6-B20)» [2].

Таблица 2. Физико-химические характеристики образцов дизельного топлива, содержащих разные концентрации ПЭ.

Показатель	ГО ДТ	Концентрация эфиров				ГОСТ 33131-2014
		6%	10%	20%	50%	
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	3.77	3.8	3.8	4.1	4.7	1.9—4.1
Температура застывания, °C	-5	-8	-8	-8	-14	-
Температура помутнения, °C	-2	-1	-1	-2	-3	-
Температура вспышки в закрытом тигле, не менее	70	72	73	74	80	52
Плотность при 20°C, кг/м ³	832	834	836	843	854	-
Содержание серы, мг/кг	менее 10	1	15	35	67	Не более 15

Из данных, приведенных в табл. 2 видно, что полученные бутиловые эфиры ЖКТМ могут быть использованы в качестве добавки для дизельного топлива. *Н*-бутиловые эфиры при концентрации до 10% соответствуют ГОСТ 33131–2014 по всем параметрам. Образцы с большим содержанием синтезированных ПЭ превышают допустимые нормы.

Также одним из важнейших характеристик современных ДТ является его смазывающая способность, поэтому представлял интерес сравнить смазывающую способность базового дизельного топлива и дизельного топлива с разным содержанием

биокомпонента. На рис. 1 представлена зависимость, где показана, что при введении до 20 мас.% бутилового эфира к исходному ДТ происходит снижение на до 200 мкм (64%) диаметра пятна износа. Что может положительно сказываться на сроке службы топливной аппаратуры дизельного ДВС.

Проведённые исследования влияния ЭЖК на физико-химические характеристики базового дизельного топлива демонстрируют значительный потенциал добавки на основе растительного происхождения как экологически безопасной альтернативы традиционным нефтехимическим добавкам. Помимо того, что ПЭ может быть использован в качестве альтернативного топлива, известно применение эфиров при получении синтетических масел, пластификаторов и компонентов буровых растворов [3, 4].

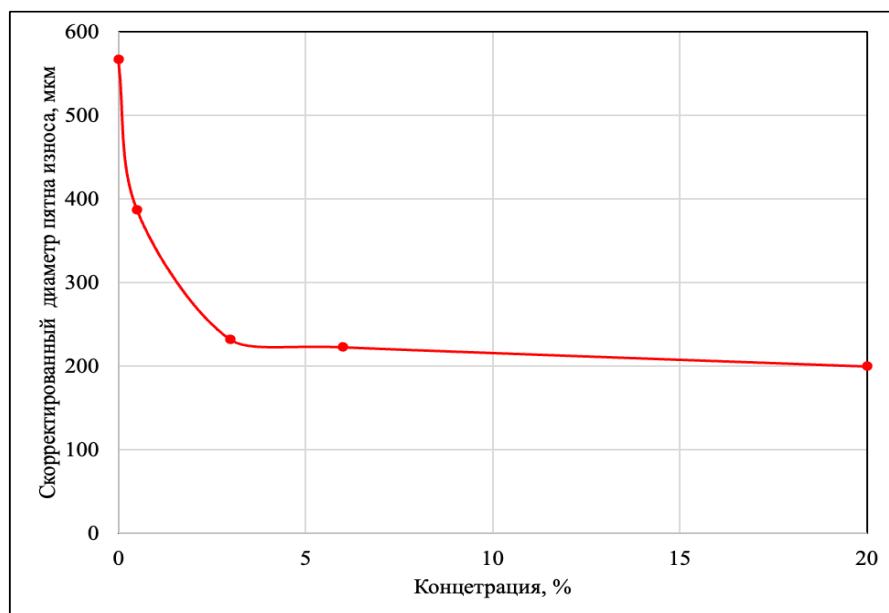


Рис. 1. Зависимость скорректированного диаметра пятна износа гидроочищенного дизельного топлива от концентрации сложного эфира.

Литература

1. Комплексная химическая переработка древесины: учебное пособие / Э.П.Терентьева, Н. К. Удовенко, Е. А. Павлова, / ВШТЭ СПбГУПТД. - СПб., 2016. — 74 с.
2. ГОСТ 33131–2014. Смеси биодизельного топлива (B6-B20). Технические требования.
3. Говорин А.С., Коновалов Н.П., Губанов Н.Д. Оценка влияния продукта этерификации жирных кислот талловых масел на свойства дизельного топлива // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2022. Т. 12. № 2(41). С. 330—338.
4. Мещеряков С.В., Степанов Е.Д., Смирнова Т.С., Буров Е.А. Получение сырья из жиросодержащих отходов для нефтяной и газовой промышленности // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2025. № 3(324). С. 5—11.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА И
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ В РАЗЛИЧНЫХ
РЕАКЦИОННЫХ СРЕДАХ**

Колесникова Е.Е., Батова Т.И., Арапова О.В., Колесниченко Н.В.

**PRODUCT DISTRIBUTION OF METHANOL AND DIMETHYL ETHER
CONVERSION TO LIGHT OLEFINS IN VARIOUS REACTION MEDIA**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: kolesnikova@ips.ac.ru

Среди методов, позволяющих селективно получать как пропилен, так и этилен, особое место занимают процессы, организованные на основе метана (основного компонента природного газа) через промежуточное образование синтез-газа, метанола и/или диметилового эфира (МТО — methanol, DTO — dimethyl ether-to-olefins) [1—4]. Наиболее распространенной основой катализаторов синтеза олефинов являются микропористые цеолиты типа ZSM-5 топологии MFI, для направленного изменения кислотных и каталитических свойств которых широко используется модифицирование различными элементами.

В ИНХС РАН разработан как одностадийный способ получения диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа, так и процесс синтеза низших олефинов с применением запатентованных Mg-HZSM-5/Al₂O₃ цеолитных катализаторов, которые позволяют получать низшие олефины с высокой селективностью в более мягких условиях по сравнению с процессом МТО [5—7]. Вместе с тем, существенный интерес представляет исследование активности и селективности катализаторов в зависимости от технологических параметров процесса, в частности, от температуры реакции и наличия примесей в исходной смеси, которая образуется на стадии получения ДМЭ и метанола и поступает на стадию синтеза низших олефинов без выделения оксигенатов. На сегодняшний день характеристики катализаторов синтеза низших олефинов из оксигенатов исследованы преимущественно в среде инертного газа (N₂, He).

В настоящей работе проведено сравнение конверсии метанола и диметилового эфира в низшие олефины в среде N₂ и синтез-газа на катализаторе Mg-ZSM-5/Al₂O₃. Изучено влияние температуры реакции на эффективность этих процессов. Установлено, что в присутствии цеолитного катализатора Mg-ZSM-5/Al₂O₃ первичным и практически единственным продуктом превращения метанола при низких температурах (300—320°C) является ДМЭ. Поскольку ДМЭ более реакционноспособный в синтезе олефинов, при повышении температуры образование олефинов связано в основном с превращениями ДМЭ. Определено, что при повышении температуры реакции превращения ДМЭ до 350°C происходит заметное снижение селективности по низшим олефинам, особенно в

среде синтез-газа, что, вероятно, обусловлено разным соотношением реакций гидрирования/дегидрирования при разных температурах.

Методом ИКСДО в непрерывном режиме, исследовано превращение ДМЭ в низшие олефины в интервале температур 300—450°C в атмосфере N₂ и синтез-газа. Показано, что как в инертной среде, так и в среде синтез-газа при температуре 300°C проходит метоксилирование поверхности катализатора, а также на поверхности появляются сорбированные низшие олефины, состав которых зависит от температуры и среды в которой идет катализ. В ходе превращения ДМЭ в среде синтез-газа монооксид углерода адсорбируется на различных центрах катализатора (Mg⁺ и БКЦ) и при T = 300°C участвует в реакции карбонилирования ДМЭ с образованием метилацетата и карбонилирования метанола с образованием уксусной кислоты. Эти реакции идут с участием БКЦ, при этом часть кислотных центров утрачивается. Кроме того, протекание побочной низкотемпературной реакции карбонилирования может тормозить конверсию ДМЭ в олефины. В случае превращения ДМЭ в атмосфере инертного газа (N₂) при низких температурах (300°C) на поверхности катализатора также идет целый ряд реакций, основная из которых приводит к образованию формальдегида и метана. Однако и в этой среде может протекать карбонилирование метанола с образованием уксусной кислоты, которая в условиях такого эксперимента легко образует карбоксилат-ионы, связываясь с катионами в составе катализатора. Таким образом, в инертных средах при низких температурах тоже может тормозиться основной процесс превращения ДМЭ в олефины, но не так сильно, как в среде синтез-газа.

Работа выполнена за счет средств Государственного задания ИХХС РАН

Литература

1. Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5(3). P. 1922—1938. DOI: [10.1021/acscatal.5b00007](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00007)
2. Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Sntenkova Yu.M. Lower olefins from methane: recent advance// *Russian Chemical Reviews*. 2020. V. 89(2). 191—224. DOI: [10.1070/RCR4900](https://doi.org/10.1070/RCR4900)
3. Седов В.И., Макарян И.А., Берзигяров П.К., Магомедова М.В., Максимов А.Л. Развитие технологий для повышения эффективности глубокой переработки природного газа // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91(12). С. 22—36. DOI: [10.1134/S0044461818120034](https://doi.org/10.1134/S0044461818120034)

4. Бровко Р.В., Сульман М.Г., Лакина Н.В., Долуда В.Ю. Конверсия метанола в олефины: современное состояние и перспективы развития // *Катализ в промышленности*. 2021. Т. 21. № 5. С. 281—296. DOI: [10.18412/1816-0387-2021-5-281-296](https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-5-281-296)
5. Rozovskii A.Ya., Slivinskii E.V., Lin G.I., Makhlin V.A., Kolbanovsky Y.A., Plate N.A. Ecologically benign motor fuels and petrochemicals from alternative raw materials // *Pure&Appl. Chem.* 2004. V. 76(9). P.1735—1747. DOI: [10.1351/pac200476091735](https://doi.org/10.1351/pac200476091735)
6. Афокин М.И., Магомедова М.В. Схемные решения для выделения диметилового эфира одностадийного синтеза и их анализ (Обзор) // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 2. С. 129—137. DOI: [10.31857/S0028242121020015](https://doi.org/10.31857/S0028242121020015)
7. Патент 2445158 С2 (РФ).

**КОНДЕНСАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА И 2-МЕТИЛФУРАНА И
ГИДРИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА
ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ**

Куликов Л.А., Лян Ш.

**CONDENSATION OF CYCLOHEXANONE AND 2-METHYLFURAN AND
HYDROGENATION OF CONDENSATION PRODUCTS ON CATALYST BASED ON
POROUS AROMATIC FRAMEWORKS**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: mailforleonid@mail.ru

Альтернативу традиционным нефтехимическим источникам (уголь, газ, нефть) для получения топлив и ценных химических соединений представляют возобновляемые ресурсы: отходы бумажной и сельскохозяйственной промышленности, биомасса растений и водорослей, бытовые отходы. В частности, гидропереработка лигнинной составляющей бионефти позволяет получать циклогексанон и его алкил-производные, а гидропереработка целлюлозной составляющей — производные фурана: метилфуран, фурфурол, фурфуриловый спирт, 5-гидроксифурфурол и т.п. Их исчерпывающее гидрирование и деоксигенация позволяет получать углеводороды ряда C₅-C₉, по температурам кипения относящиеся к бензиновой фракции нефти. В то же время, интерес представляет получение из лигноцеллюлозной бионефти и продуктов её переработки компонентов дизельных и авиационных топлив, обладающих более высокой температурой кипения и молекулярной массой. Один из способов получения указанных соединений — проведение управляемой конденсации входящих в состав бионефти молекул друг с другом и дальнейшее гидрирование и гидродеоксигенация получаемых продуктов конденсации.

Реакцию конденсации проводят в присутствии оснований или кислот, а гидрирование — в присутствии наночастиц металлов (Ni, Pt, Pd). Типичными катализаторами конденсации являются цеолиты (H-ZSM-5, H-BEA, H-MOR и др.), а также сульфированные углеродные материалы и полимеры (Amberlyst-15, Сибунит, активированные угли). В то же время, интерес представляет разработка бифункциональных катализаторов, активных как в конденсации непредельных соединений, так и в их дальнейшем гидрировании и гидродеоксигенации. В качестве основы таких катализаторов могут выступать пористые ароматические каркасы (PAF) — материалы, структура которых образована из соединённых друг с другом ковалентными связями остатков ароматических молекул. Высокая стабильность PAF позволяет применять катализаторы на их основе даже в жестких условиях — при высоких температурах (до 250°C), в присутствии кислот и щелочей.

Ранее мы показали возможность использования катализаторов типа PAF-30-SO₃H, представляющих собой сульфированные пористые ароматические каркасы, для самоконденсации циклогексанона [1] и конденсации циклогексанона с 2-метилфураном [2]. Основными продуктами первой реакции были соответствующие димеры циклогексанона, выход которых достигал 42%, а второй реакции — 1,1-бис-(5-метил-2-фурил)циклогексан (выход — до 95 %), образующийся при присоединении двух молекул 2-метилфурана к молекуле циклогексанона. Также было показано, что введение платины приводит к частичной потере активности сульфо-групп в катализаторе, что особенно заметно в реакции самоконденсации циклогексанона (рис. 1).

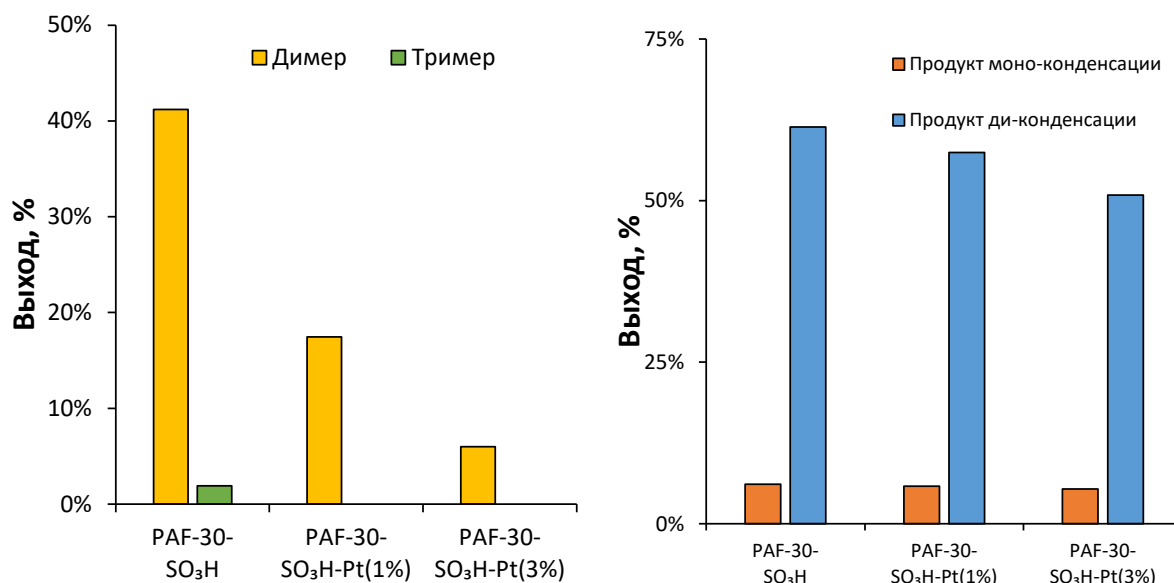


Рис. 1. Продукты димеризации циклогексанона (слева) и конденсации циклогексанона с 2-метилфураном (справа) в присутствии катализаторов на основе PAF-30.

Известно, что катализаторы конденсации подвержены дезактивации, причиной которой может быть блокировка активных центров высокомолекулярными продуктами конденсации, молекулами адсорбированной воды, гидролиз сульфо-групп, отравление катионами металлов. В нашей работе мы также наблюдали потерю активности катализаторов в конденсации субстратов и изучили причины их дезактивации. При промывке катализатора PAF-30-SO₃H (5%) от продуктов реакции при помощи гексана активность выход продуктов конденсации постепенно снижался, в то время как после промывки катализатора при помощи ТГФ его активность оставалась почти неизменной (рис. 2). Таким образом, мы предполагаем, что основной причиной потери активности катализаторами является блокировка активных центров молекулами адсорбированной воды, и в меньшей степени.

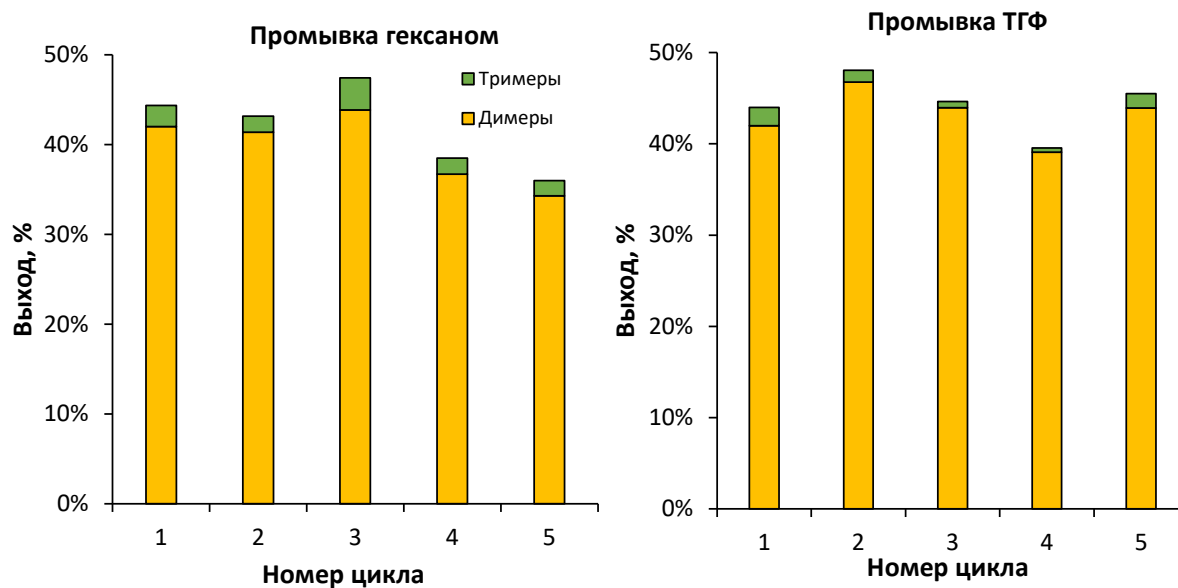


Рис. 2. Активность катализатора PAF-30-SO₃H(5%) при повторном использовании после отмычки катализатора гексаном или ТГФ.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 121031300092-6».

Литература

1. Куликов Л.А., Лян Ш., Синикова Н.А., Максимов А.Л. Самоконденсация циклогексанона в среде азота и водорода в присутствии катализаторов на основе сульфированных пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. 2024. Т. 64(6). С. 600—610. DOI: [10.31857/S0028242124060056](https://doi.org/10.31857/S0028242124060056)
2. Лян Ш., Куликов Л.А., Кардашева Ю.С., Теренина М.В., Синикова Н.А., Караханов Э.А. Конденсация циклогексанона с 2-метилфураном в присутствии модифицированных сульфогруппами пористых ароматических каркасов // *Нефтехимия*. Т 64(5). С. 499—506. DOI: [10.31857/S0028242124050082](https://doi.org/10.31857/S0028242124050082)

**УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА И ИЗОБУТАНОЛА:
НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСОСОЛЕЙ МАГНИЯ,
АЛЮМИНИЯ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА**

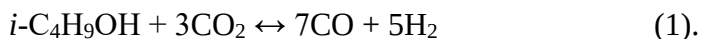
Чибрикова Д.А., Локтев А.С., Дедов А.Г.

**CARBON DIOXIDE CONVERSION OF ETHANOL AND ISOBUTANOL: NEW
CATALYSTS BASED ON MAGNESIUM, ALUMINIUM, NICKEL AND COBALT
HYDROXO SALTS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: al57@ips.ac.ru

В качестве катализаторов углекислотной конверсии этанола и изобутанола впервые исследованы материалы на основе алюмомагниевого гидроксосолей гидроталькитного типа, содержащих в межслоевом пространстве ионы никеля и кобальта. Каталитическая конверсия смесей углекислого газа и указанных спиртов позволяет получать «зеленый» водород, поскольку этанол уже в настоящее время производят ферментацией биомассы, а изобутанол, согласно [1], также может быть получен ферментацией биомассы и использован в данной реакции. Анализ литературных данных показывает, что углекислотная конверсия изобутанола ($i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, реакция 1), исследована нами впервые:



Углекислотная конверсия этанола (реакция 2) описывается в ограниченном числе публикаций.



Однако отсутствуют сообщения об использовании в данной реакции катализаторов на основе алюмомагниевого гидроксосолей гидроталькитного типа, содержащих в межслоевом пространстве ионы никеля и кобальта.

Предшественники катализаторов, использованных в настоящей работе, синтезированы соосаждением из водного раствора, содержащего нитраты алюминия, магния, никеля и кобальта в заданных мольных отношениях. Их состав описывается формулами: $\text{Ni}_{0.175}\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_{0.035}\text{Co}_{0.005}\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_{6.08}(\text{NO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Перед использованием в катализе материалы нагревали в муфельной печи до 900°C в течение 2ч и прокаливали 2ч при 900°C . Материалы, полученные после прокаливания, обозначены соответственно 5NiГТ и 1.75Ni0.25CoГТ. Цифры показывают содержание в материалах никеля или никеля и кобальта в мас.% от суммарной массы никеля, алюминия и магния в образцах. Данные величины не меняются в результате изменений массы материала, происходящих при термической обработке и использовании в катализе, сопровождающихся изменением фазового состава материала. Методом

рентгенофлуоресцентного анализа показано, что в целом в материале 5NiГТ содержится 2.9 ± 0.1 мас.% никеля, а в материале 1.75Ni0.25CoГТ содержится 1.6 ± 0.1 мас.% никеля и 0.2 ± 0.1 мас.% кобальта.

В табл. 1 приведены результаты экспериментов по углекислотной конверсии этанола на катализаторе 5NiГТ при соотношении $\text{CO}_2/\text{EtOH} = 1$. Конверсия этанола во всех экспериментах составила 100%. Видно, что при увеличении температуры выходы водорода, СО и конверсия углекислого газа увеличиваются, достигая максимальных значений при 900°C. Одновременно снижается выход побочного продукта — метана.

Таблица 1. Результаты углекислотной конверсии этанола на катализаторе 5NiГТ при различных температурах.

T, °C	Выход, мол. %				Конверсия CO_2 , %
	H_2	СО	CH_4	Кокс, смолы	
500	20	11	26	30	0
600	41	29	15	31	25
700	64	57	5	23	54
800	74	77	1	15	79
900	77	81	1	13	86

При оптимальной температуре 900°C и соотношении $\text{CO}_2/\text{EtOH} = 2$, близком к указанному в ряде литературных данных, проведена реакция углекислотной конверсии этанола на катализаторе 1.75Ni0.25CoГТ, содержащем меньшее количество никеля и добавку кобальта. В результате достигнуты 100% конверсия этанола, конверсия CO_2 72%, выходы H_2 97%, СО 54%. Метан образовывался в следовых количествах. Таким образом, впервые использованный в углекислотной конверсии этанола материал на основе слоистого никель-кобальт-алюмомагниевого гидроталькита позволил получить водородсодержащий газ с близким к 100% выходом водорода.

Анализ результатов каталитической углекислотной конверсии изобутанола в присутствии 5NiГТ показал (табл. 2), что в присутствии катализатора 5NiГТ, при температурах <700°C образуется существенное количество метана, а при более высоких температурах выход метана резко уменьшается. В целом выходы водорода мало отличались от наблюдавшихся при конверсии этанола на том же катализаторе, но максимальный выход водорода 80% был неожиданно достигнут при 800°C, а при 900°C снизился до 71%.

Результаты экспериментов по углекислотной конверсии изобутанола в присутствии катализатора 1.75Ni0.25CoГТ, приведены в табл. 3.

Таблица 2. Результаты углекислотной конверсии изобутанола в присутствии катализатора 5NiГТ.

T, °C	Выход, мол. %								Конверсия, %	
	H ₂	CO	CH ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₆ +	Кокс, смолы	CO ₂	i-C ₄ H ₉ OH
500	23	13	13	1	1	3	1	30	18	95
600	40	34	11	0	0	0	0	28	36	100
700	64	70	4	0	0	0	0	15	74	100
800	80	87	1	0	0	0	0	10	95	100
900	71	86	0	0	0	0	0	8	85	100

Таблица 3. Результаты углекислотной конверсии изобутанола на катализаторе 1.75Ni0.25CoГТ

T, °C	Выход, мол. %									Конверсия, %	
	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	Кокс, смолы	CO ₂	i-C ₄ H ₉ OH
500	5	1	следы	0	0	0	1	13	40	10	87
600	17	4	34	1	1	2	5	15	29	15	92
700	31	28	70	5	2	2	6	7	11	27	100
750	47	64		2	1	0	следы	следы	8	60	100
800	71	87	87	1	1	0	0	0	1	89	100
900	89	96	86	0	0	0	0	0	1	94	100

В отличие от экспериментов на катализаторе 5NiГТ, максимальный выход водорода 89% получен при 900°C. Но при меньших температурах выход водорода уступал значениям, полученным на катализаторе 5NiГТ, не содержащем кобальт, но содержащем больше никеля. При 500—750°C на катализаторе 1.75Ni0.25CoГТ образовывались существенные количества метана и других углеводородов. При 500—600°C происходит неполная конверсия изобутанола и образуются существенные количества жидких продуктов, содержащих 11—16% ацетона, следовые количества уксусной кислоты, изопропанола и метанола.

Также, по аналогии с экспериментом по гидроконверсии этанола на 1.75Ni0.25CoГТ, был проведен эксперимент по углекислотной конверсии изобутанола на данном катализаторе при 900°C, но в избытке CO₂ и при соотношении CO₂/i-C₄H₉OH = 7. В результате выход водорода составил 87%, выход CO — 73%. Сравнение этих показателей с данными табл. 4 показывает, что они не превосходят значения, полученные при той же температуре в превращении смеси состава CO₂/i-C₄H₉OH = 3, соответствующей стехиометрии реакции (1). Таким образом, в отличие от процесса углекислотной конверсии этанола, для достижения высокого выхода водорода углекислотной конверсией изобутанола нецелесообразно проводить реакцию при большом избытке CO₂.

В результате проделанной работы разработаны новые катализаторы углекислотной конверсии этанола и изобутанола, позволяющие получать «зеленый»

водород из смесей углекислого газа и спиртов – продуктов ферментации биомассы. Достоинством разработанных катализаторов является достижение высоких выходов H_2 и простота метода синтеза с использованием доступных реагентов. Их эффективность обусловлена формированием наноразмерных металлических частиц размером не более 20 нм (рис. 1), образованию которых способствует гидроталькитная слоистая структура прекатализаторов.

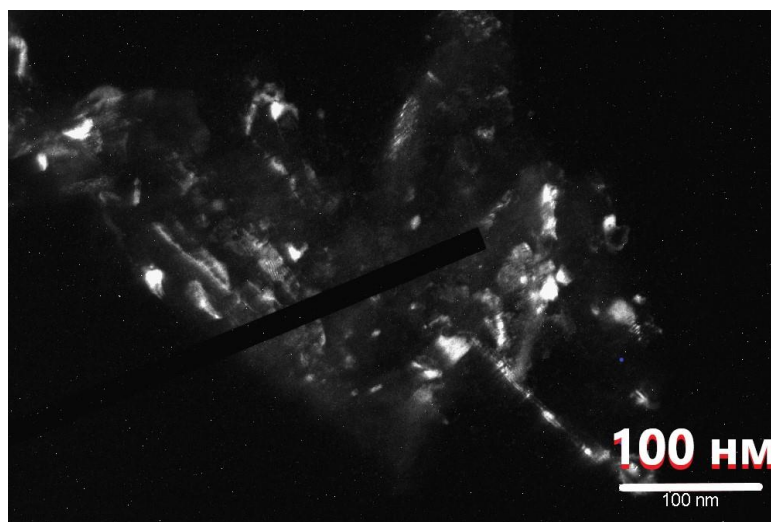


Рис. 1. Микрофотография катализатора 5NiГТ после использования в углекислотной конверсии изобутанола при 900°C.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 23-13-00098) и государственного задания ИНХС РАН, с использованием оборудования ЦКП ИНХС РАН, ЦКП ФМИ ИОНХ РАН; ЦКП Губкинского университета

Литература

1. Dedov A.G., Karavaev A.A., Loktev A.S., Osipov A.K. Bioisobutanol as a promising feedstock for production of “green” hydrocarbons and petrochemicals (A review) // *Petroleum Chemistry*. 2021. V. 61. P. 1139—1157. DOI: [10.1134/s0965544121110165](https://doi.org/10.1134/s0965544121110165)

**КОНВЕРСИЯ РАПСОВОГО МАСЛА, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ
НАНОРАЗМЕРНЫМ ЦЕОЛИТОМ ZSM-5**

Вагапова М.Н.^{1,2}, Локтев А.С.^{1,2}, Дедов А.Г.^{1,2}

**EFFECT OF GAS SUPPLY TO THE REACTION ZONE ON THE RESULTS OF
RAPESEED OIL CONVERSION CATALYSED BY NANOSCALE ZSM-5 ZEOLITE**

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

²*РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва*

E-mail: al57@ips.ac.ru

В связи с вступлением силу ряда нормативных документов направленных на сокращение выбросов парниковых газов и снижение углеродного следа в нефтехимических процессах [1], актуальной задачей является получение компонентов топлив и полупродуктов нефтехимии из возобновляемого сырья. Использование в качестве возобновляемого сырья растительных масел, спиртов биогенного происхождения, лигнина и др. позволяет снизить углеродный след в нефтехимических процессах [2].

Перспективными катализаторами переработки растительных масел в углеводороды являются цеолиты ZSM-5, обладающие молекулярно-ситовым эффектом, обусловленным упорядоченной системой микропор, кислотными свойствами, высокой удельной поверхностью [3]. Но наличие упорядоченной системы микропор создаёт диффузионные ограничения для транспорта в катализаторе молекул исходного сырья и продуктов реакции и часто приводит к снижению активности при блокировке микропор в результате закоксовывания. Подходами к решению этих проблем являются использование цеолитов, состоящих из наноразмерных частиц [4] и характеризующихся микро/мезопористой структурой [5].

В данной работе в качестве катализатора превращения рапсового масла использован синтезированный гидротермально-микроволновым методом в протонной форме наноразмерный цеолит ZSM-5 [4,6]. Дифрактограмма синтезированного цеолита (рис. 1а) соответствует структуре ZSM-5, о чем свидетельствуют характеристические пики при 8—9° и 23—25° угла 2 Θ . Данными ПЭМ (рис. 1б) подтверждено образование наноразмерных частиц цеолита ZSM-5.

Целью работы являлось изучение влияния условий проведения процесса на результаты конверсии рапсового масла, катализируемой синтезированным цеолитом. Эксперименты проводились в кварцевом реакторе проточного типа при 450 и 600°C и атмосферном давлении как в условиях дополнительной подачи в реактор N₂ или H₂, так и без дополнительной подачи газа. Результаты приведены в табл. 1.

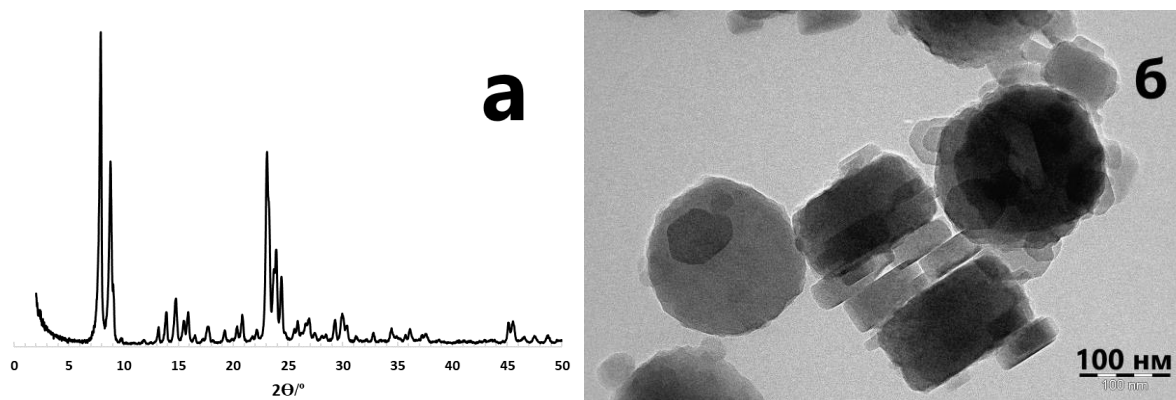


Рис.1. Дифрактограмма (а) и ПЭМ-микрофотография (б) синтезированного наноразмерного цеолита ZSM-5.

Таблица 1. Выход продуктов превращения рапсового масла на наноразмерном цеолите ZSM-5.

Температура, °С	450	600	450	600	450	600
Среда реакции	без подачи газов		подача азота		подача водорода	
Выход продуктов, % мас.						
H ₂	следы	следы	следы	следы	2	5
CO+CO ₂	4	10	1	7	3	9
Алканы C ₁ -C ₄	4	11	2	3	1	9
Олефины C ₂ -C ₄	19	30	16	44	25	35
Углеводороды C ₅ +, в т.ч.	57	33	59	29	51	28
— алифатические	21	3	22	6	20	4
— ароматические	36	30	37	23	31	24
Кокс, потери	9	12	14	10	9	7
Вода	5	3	6	6	7	6
Оксигенаты	2	0	2	1	2	1
Итого	100	100	100	100	100	100

ИК-спектры рапсового масла и жидкого продукта (катализата), полученного при 600°C в среде H₂ на наноразмерном цеолите ZSM-5 представлены на рис. 2.

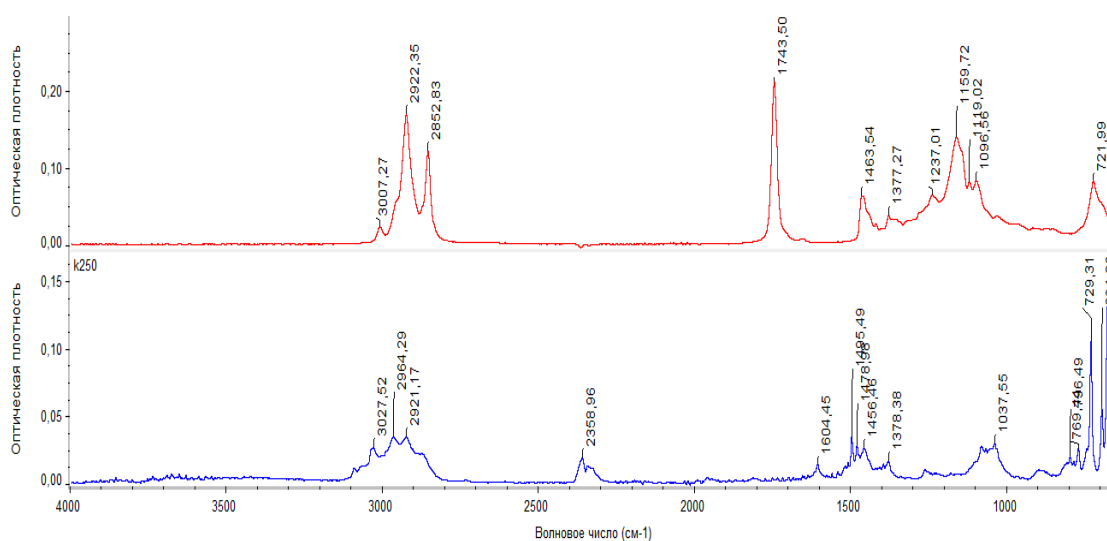


Рис.2. ИК-спектры рапсового масла (сверху) и катализата (снизу)

ИК-спектры жидких продуктов, полученных в остальных проведенных экспериментах, были идентичны показанному на рис. 2. В ИК-спектрах катализаторов отсутствуют характерные для рапсового масла пики карбонильной группы при 1742-1744 см^{-1} и валентных колебаний связи С–О эфиров высших карбоновых кислот при 1159—1162 см^{-1} , что указывает на 100% конверсию рапсового масла.

По данным ГЖХ, продуктами реакции во всех экспериментах являлись углеводороды различного строения, вода, оксиды углерода, H_2 , смолы и кокс. Данные табл.1 показывают, что более высокий выход светлых нефтепродуктов — углеводородов C_{5+} достигался при 450°C. Без дополнительной подачи газов выход углеводородов C_{5+} составил 57 мас.%, при дополнительной подаче N_2 достигал 59 мас.%, а при подаче H_2 снижался до 51 мас.%.

В составе углеводородов C_{5+} преобладали ароматические углеводороды, выход которых снижался при подаче в реактор H_2 . Увеличение температуры до 600°C вело к снижению выхода углеводородов C_{5+} и возрастанию содержания в их составе ароматических углеводородов. При повышении температуры до 600°C происходило увеличение выхода олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$. Их максимальный выход наблюдался при дополнительной подаче в реактор N_2 и достигал 44 мас.% (в т.ч. этилена 12 мас.%, пропилена 21 мас.%, бутенов 11 мас.%).

Кроме того, данные табл. 1 демонстрируют снижение выхода нежелательных побочных продуктов — алканов $\text{C}_1\text{--C}_4$, за счёт дополнительной подачи в реактор N_2 .

Таким образом, полученные результаты показывают, что конверсию рапсового масла с целью получения ценных полупродуктов нефтехимии — углеводородов C_{5+} и олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ на синтезированном наноразмерном цеолите целесообразно проводить при дополнительной подаче в реактор N_2 . Образованию светлых нефтепродуктов — углеводородов C_{5+} — способствует проведение реакции при 450°C, а при 600°C возрастает выход олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$. Проведение реакции с подачей H_2 не привело к улучшению выхода целевых продуктов, но несколько уменьшило зауглероживание катализатора.

Работа выполнена при поддержке государственного задания ИХХС РАН.

Литература

1. Постановление Правительства Российской Федерации от 20.04.2022 N 707. 2022. URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_415427/

2. Li S., Wu Y., Dao M.U., Nicukina-Dragoi E., Xia CH. Spotlighting of the role of catalysis for biomass conversion to green fuels towards a sustainable environment: latest innovation avenues, insights, challenges, and future perspectives // *Chemosphere*. 2023. V. 318. ID 137954. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2023.137954](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137954)
3. Botas J.A., Serrano D.P., García A., Ramos R. Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5 // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 145. P. 205—215. DOI: [10.1016/J.APCATB.2012.12.023](https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2012.12.023)
4. Dedov A.G., Karavaev A.A., Loktev A.S., Vagapova M.N., Cherednichenko K.A., Maslakov K., Sadovnikov A.A., Molchanov S. A novel method for a nanosized ZSM-5 (MFI) zeolite synthesis in proton form // *Mendeleev Communications*. 2024. V. 4. P. 433—435. DOI: [10.1016/j.mencom.2024.04.039](https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.04.039)
5. Zhao B., Yang P., Zhang N., Inns D.R., Kozhevnikova E.F., Katsoulidis A.P., Kozhevnikov I.V., Steiner A., Zhang H. Sulfonated hierarchical ZSM-5 zeolite monoliths as solid acid catalyst for esterification of oleic acid // *Chemical CommunicationS*. 2024. V. 60. P. 13356—13359. DOI: [10.1039/D4CC05044D](https://doi.org/10.1039/D4CC05044D)
6. Патент № 2787374 (РФ).

**СИНТЕЗ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА
В ПРИСУТСТВИИ Rh-Mg/HZSM-5: РОЛЬ Rh КАК МОДИФИКАТОРА**

Обухова Т.К., Батова Т.И., Колесниченко Н.В.

**LIGHT OLEFIN SYNTHESIS FROM DIMETHYL ETHER OVER
Rh-Mg/HZSM-5: THE ROLE OF RHODIUM AS A MODIFIER**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: obukhova@ips.ac.ru

Разработанные в ИНХС РАН монометаллические магний- и родийсодержащие катализаторы на основе микропористого цеолита типа ZSM-5 зарекомендовали себя как эффективные катализаторы конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в низшие олефины [1, 2]. Однако монометаллические катализаторы недостаточно стабильны в условиях синтеза олефинов из ДМЭ, активность во времени снижается.

Сравнительно низкая стабильность каталитических систем на основе цеолита типа ZSM-5 является одним из основных недостатков катализаторов для таких промышленно значимых процессов, как превращение оксигенатов в углеводороды [3]. Поэтому повышение стабильности работы цеолитных катализаторов является одной из главных задач на пути повышения эффективности этих процессов. Одним из наиболее перспективных подходов к решению проблемы повышения стабильности является двойное модифицирование цеолита.

Известно, что биметаллические катализаторы, полученные путем последовательного модифицирования цеолитов ZSM-5, отличаются большей стабильностью, хотя и по-разному проявляют себя в реакциях превращения оксигенатов [4, 5]. Повышение стабильности исследователи часто связывают с пассивированием кислотных центров на внешней поверхности цеолита при введении второго металла, что способствует подавлению вторичных реакций и приводит к частичной блокировке входных окон пор, что повышает формселективность катализатора [6, 7]. Кроме того, взаимодействие активных компонентов способствует появлению новых более активных центров адсорбции и их стабилизации на поверхности цеолита. В частности, появляются новые состояния активных компонентов, меняются кислотные свойства каталитических систем, что делает катализатор более активным и устойчивым к дезактивации в условиях реакции [8, 9].

В данной работе с целью повышения эффективности монометаллических магний- и родийсодержащих цеолитных катализаторов конверсии ДМЭ в низшие олефины исследовано влияние второго металла (Rh) на состояние активных компонентов (Mg, Rh) на поверхности цеолита, кислотные и каталитические свойства

Rh-Mg/HZSM-5. Показано, что введение родия в Mg/HZSM-5 приводит к резкому повышению стабильности работы катализатора во времени (рис. 1а) при сохранении селективности по низшим олефинам на уровне 75 мас.%. При этом выход низших олефинов при двойном модифицировании повышается по сравнению с монометаллическими образцами (рис. 1б), что указывает на эффективное взаимодействие активных компонентов.

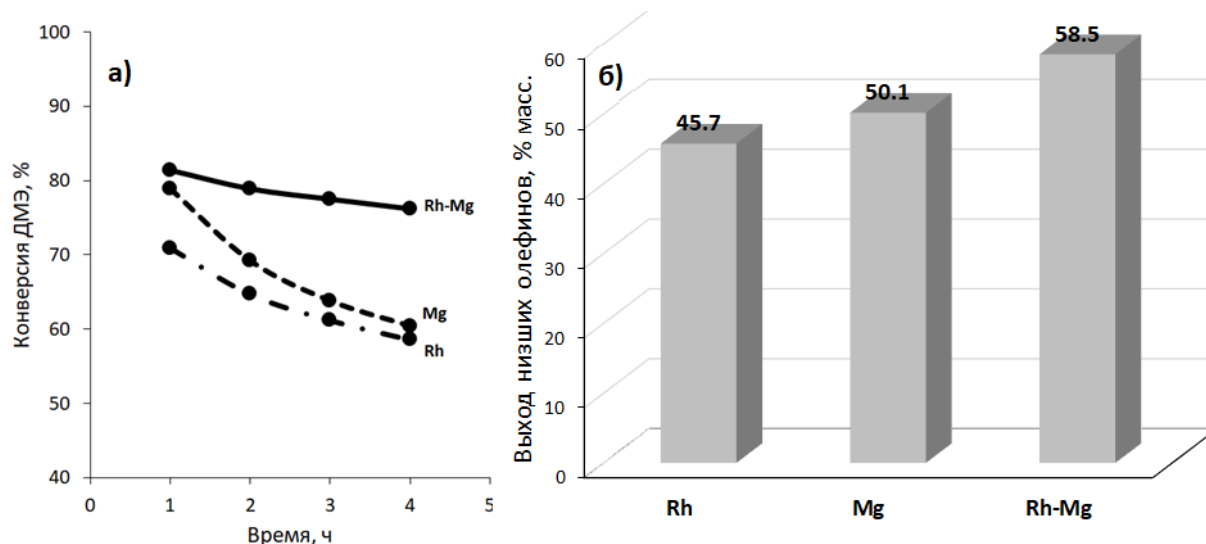


Рис. 1. Влияние двойного модифицирования на стабильность работы по времени (а) и на выход целевых продуктов через 4 ч (б) в конверсии ДМЭ в низшие олефины.

Методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода (ИКСДО СО) было установлено, что в монометаллическом образце Mg/HZSM-5 на поверхности цеолита формируются различные оксокатионные или оксидные формы магния, а введение родия способствует стабилизации магния преимущественно в форме катионов Mg^{2+} , что способствует замедлению дезактивации катализатора. Вероятнее всего, наблюдаемое повышение стабильности работы катализатора Mg/HZSM-5 при введении Rh связано со стабилизацией магния на поверхности катализатора в активной форме.

Работа выполнена за счет средств Государственного задания ИХХС РАН (тема № 124032000078-7).

Литература

1. Патент 2445158 C2 (РФ).
2. Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Snatenkova Yu.M. Lower olefins from methane: recent advances // *Russian Chemical Reviews*. 2020. V. 89(2). P. 191—224. DOI: [10.1070/RCR4900](https://doi.org/10.1070/RCR4900)

3. Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Batova T.I. Zeolite catalysts for the synthesis of lower olefins from dimethyl ether (a Review) // *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60(4). P. 459—470. DOI: [10.1134/s0965544120040064](https://doi.org/10.1134/s0965544120040064)
4. Kolesnichenko N.V., Khivrich E.N., Obukhova T.K., Batova T.I., Bondarenko G.N. Effect of magnesium on the catalytic properties of polymetallic zeolite catalysts for conversion of dimethyl ether to light olefins // *Microporous Mesoporous Materials*. 2020. V. 298. ID 110087. DOI: [10.1016/j.micromeso.2020.110087](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110087)
5. Bakare I.A., Muraza O., Sanhoob M.A., Miyake K., Hirota Y., Yamani Z.H., Nishiyama N. Dimethyl ether-to-olefins aluminum rich ZSM-5: The role of Ca and La as modifiers // *Fuel*. 2018. V. 211. P. 18—26. DOI: [10.1016/j.fuel.2017.08.117](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.117)
6. Zhang J., Zhu X., Zhang S., Cheng M., Yu M., Wang G., Li Ch. Selective production of para-xylene and light olefins from methanol over the mesostructured Zn-Mg-P/ZSM-5 catalyst // *Catalysis Science and Technology*. 2019. V. 9(2). P. 316—326. DOI: [10.1039/C8CY02189A](https://doi.org/10.1039/C8CY02189A)
7. Zhang J., Qian W., Kong C., Wei F. Increasing para-xylene selectivity in making aromatics from methanol with a surface-modified Zn/P/ZSM-5 catalyst // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5. P. 2982—2988. DOI: [10.1021/acscatal.5b00192](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00192)
8. Hou Y., Nagamatsu Sh., Asakura K., Fukuoka A., Kobayashi H. Trace mono-atomically dispersed rhodium on zeolite-supported cobalt catalyst for the efficient methane oxidation // *Communications Chemistry*. 2018. V. 1. P. 41. DOI: [10.1038/s42004-018-0044-9](https://doi.org/10.1038/s42004-018-0044-9)
9. Reule Allen A.C., Semagina N. Zinc hinders deactivation of copper-mordenite: Dimethyl ether carbonylation// *ACS Catalysis*. 2016. V. 6(8). P. 4972. DOI: [10.1021/acscatal.6b01464](https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01464)

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИЕЙ Н-БУТАНОЛА

Пономарева С.Д., Егорова Е.В.

OBTAINING OLEFINS BY CATALYTIC CONVERSION OF N-BUTANOL

*МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких
химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: sonya_ponom@mail.ru

Истощение мировых запасов нефти на фоне растущего спроса на нее стимулирует поиск альтернативных источников сырья для топливной и химической промышленности. Одним из перспективных направлений исследований является использование биоспиртов — продуктов переработки биомассы. Превращение биобутанола в олефины, ключевые компоненты для синтеза полимеров и топливных присадок, позволяет снизить зависимость производителей от сырья нефтяного происхождения и способствует устойчивому развитию нефтехимической промышленности.

Альтернативным способом получения бутилового спирта является ферментация с получением смеси ацетон-бутанол-этанол (АВЕ-ферментация). Несмотря на то, что бутанол представляет собой смесь четырех изомеров (бутанол-1, бутанол-2, изобутанол и трет-бутанол), в процессе брожения растительного сырья преимущественно образуется *н*-бутиловый спирт [1]. Поэтому именно он был применен в качестве объекта исследования.

Одной из важнейших проблем при разработке химико-технологического процесса является подбор эффективного катализатора и определение оптимальных условий проведения процесса каталитической конверсии *н*-бутилового спирта с получением олефинов, в частности этилена, пропилена, бутена-1, *цис*- и *транс*-бутена-2. В данной работе проведен анализ эффективности в рассматриваемом процессе каталитических систем различного состава с использованием в качестве носителя основе алюмокальциевых цементов или γ - Al_2O_3 .

Для проведения экспериментов были выбраны четыре катализатора отечественного производства ООО «НИАП-Катализатор». В табл. 1 представлены состав и удельная поверхность исследованных катализаторов.

Каталитическая конверсия *н*-бутанола проводилась на лабораторной установке в кварцевом реакторе в интервале температур 150—400°C, при атмосферном давлении, с объемной скоростью подачи сырья 2.2 ч⁻¹. Для определения состава газообразных продуктов использовали метод газовой хроматографии.

На рис. 1—3 представлены зависимости конверсии, выхода и селективности от температуры в присутствии исследуемых катализаторов.

Таблица 1. Состав катализаторов, используемых в процессе каталитической конверсии бутанола-1.

№	Маркировка	Состав катализаторов, % масс.						S _{уд} , м ² /г
		CuO	ZnO	NiO	Cr ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	
1	НТК-10-1	37.0	27.6	2.6	—	7.2	25.3	65
2	НКО-3Х	50.1	—	—	6.1	8.4	35.4	133
3	НКО-2-3Ф	13.9	—	26.3	—	—	59.8	149
4	НТК-10-2ФМ	49.1	23.2	—	—	6.6	21.1	40

При конверсии нормального бутилового спирта в присутствии катализатора НТК-10-1 наибольший выход олефинов C₂–C₄ составил 52.3% при температуре 350°C, в том числе выход этилена 26.2% и пропилена 14.7%. Конверсия бутанола-1 при данной температуре составила 96.7%.

В присутствии катализатора НКО-3Х максимальный выход олефинов C₂–C₄ равен 67.9% при температуре 300°C, причем выход этилена и бутенов составил 13.2% и 47.8%, соответственно. Конверсия исходного спирта при данной температуре составила 81.8%.

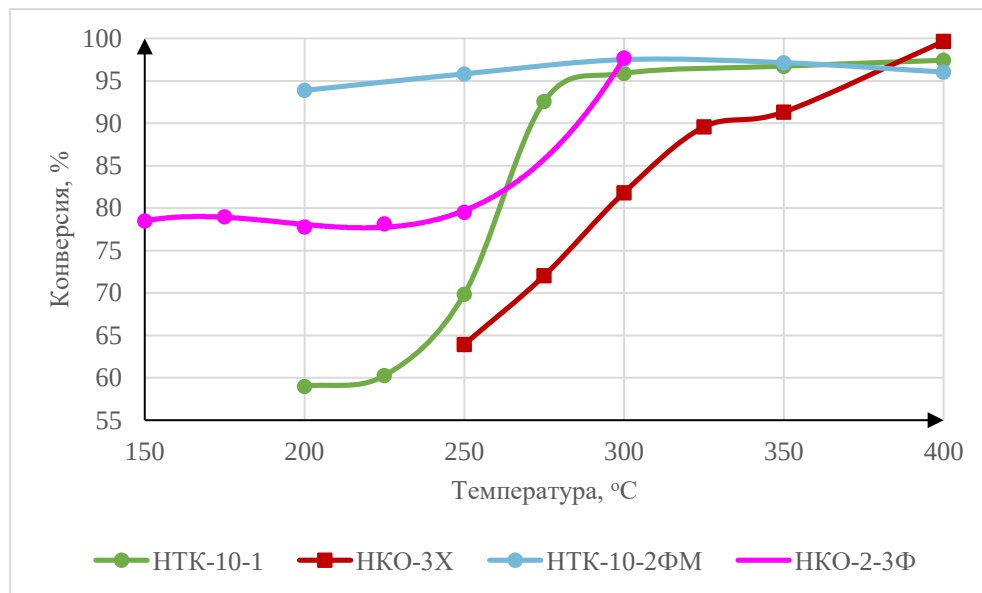


Рис. 1. Зависимость конверсии бутанола-1 от температуры в присутствии исследуемых катализаторов.

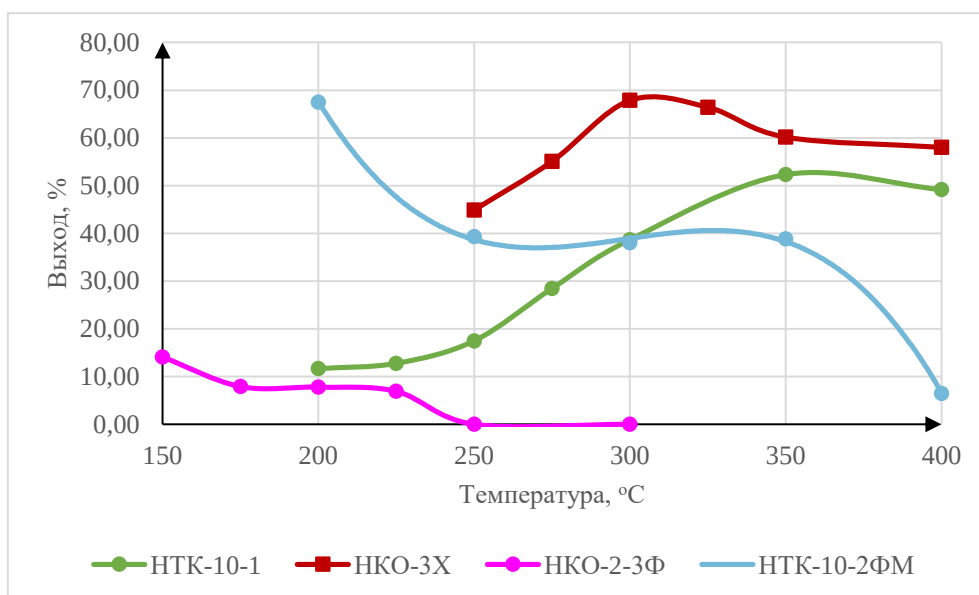


Рис. 2. Зависимость выхода олефинов от температуры в присутствии исследуемых катализаторов.

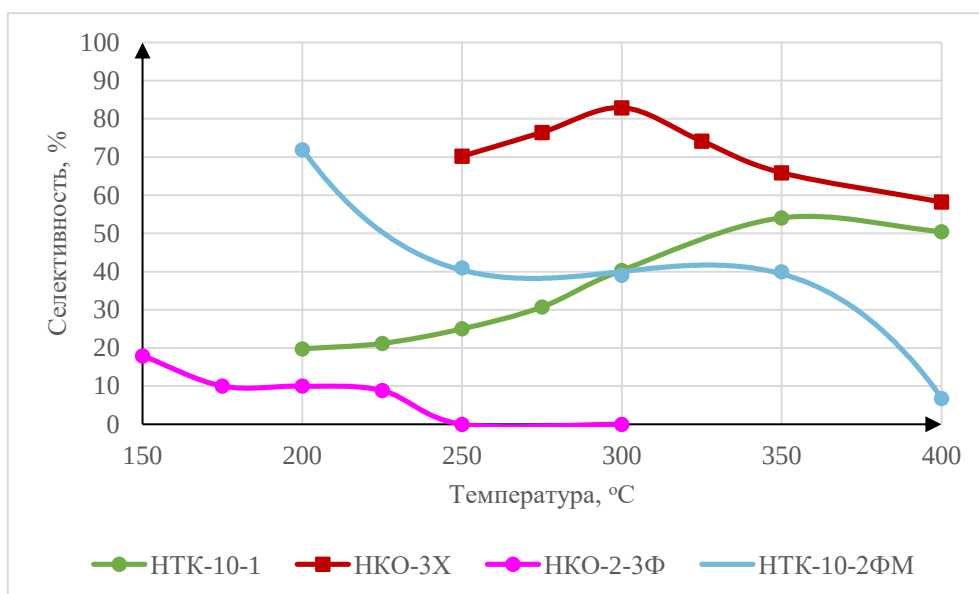


Рис.3. Зависимость селективности процесса образования олефинов от температуры в присутствии исследуемых катализаторов.

При конверсии *n*-бутанола в присутствии катализатора НКО-2-3Ф наибольший выход олефинов наблюдался при температуре 175°C и составил 6.5% при конверсии спирта 80.6%.

В присутствии катализатора НТК-10-2ФМ максимальный выход олефинов C₂–C₄ равен 67.5% при температуре 200°C, причем выход бутенов составил 64.7%. Конверсия бутанола-1 при данной температуре составила 93.9%.

Таким образом, установлена возможность получения олефинов из бутанола-1 в присутствии Cu, Ni, Cr-содержащих катализаторов с носителями на основе

алюмокальциевых цементов или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что наибольший выход олефинов наблюдается в присутствии катализатора НКО-3Х, содержащего CuO (50.1%) и Cr_2O_3 (6.1%), Конверсия сырья составила 81.83%, выход олефинов — 67.86%, а селективность по олефинам составила 82.93 % при температуре 300°C.

Литература

1. Lin Zh., Cong W., Zhang J. Biobutanol production from acetone-butanol-ethanol fermentation: developments and prospects // *Fermentation*. 2023. V. 9. P. 847. DOI: [10.3390/fermentation9090847](https://doi.org/10.3390/fermentation9090847)

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРОДУКТОВ ГИДРОКРЕКИНГА И SAF
КОМПОНЕНТОВ АВИАЦИОННЫХ И РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТАЛЛОВОГО МАСЛА**

Порсин А.А., Томин В.П., Максимов А.Л.

**STABILIZATION OF HYDROCRACKING PRODUCTS AND SAF
COMPONENTS OF AVIATION AND MISSILE FUELS OBTAINED BY
PROCESSING TALL OIL**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: porsin@ips.ac.ru

Развитие нефтепереработки в период 1990—2020 гг. связано с улучшением экологичности топлив и увеличением глубины переработки нефти. Средний уровень глубины переработки нефти в США, Европе и Китае увеличился с 65% до 99%; в России — с 55 до 83% при уровне качества топлив, соответствующем требованиям технического регламента (ТР ТС 013/2011) [1-3]. Качественные изменения в нефтепереработке достигнуты посредством развития гидрогенизационных процессов. Суммарная мощность установок гидрокрекинга (ГК) в России с 2005 г. увеличилась в 2.5 раза и в 2023 г. достигла 19 млн т/г [4, 5]. Количество действующих установок ГК в 2023 г. составило 11, в состоянии строительства находится еще 6 установок. К 2028 г. выработка керосино-газойлевой фракции ГК может достигнуть 3.5 млн т/г., являясь основным компонентом ресурса для производства термостабильных авиационных керосинов (АК) типа Т-6, Т-8В по ГОСТ 12308-2013 и РТ - ГОСТ 10227-86.

В настоящее время для России актуальным является вопрос разработки технологий получения термостабильных энергоемких топлив высокой плотности, применяемых в воздушно реактивных двигателях (ВРД), произведенных из продуктов ГК, в том числе, с использованием со-процессинга био-возобновляемого сырья, в частности талловых масел.

Научно-технической задачей настоящих исследований являлась оптимизация процессов ГК при вовлечении в сырье продуктов лесохимии, с целью обеспечения оптимального углеводородного состава керосино-газойлевых фракций, имеющих высокую термоокислительную стабильность, плотность, энергоемкость и требуемые низкотемпературные свойства. С этой целью было проведено гидрирование вакуумного дистиллята на различных типах катализаторов:

- никель-вольфрамовый осерненный (НВС-А)
- кремний содержащий никель-молибденовый катализатор (НМС).

Была проведена сравнительная оценка показателей технологической эффективности катализаторов в различных условиях, включая изменение состава сырья.

Было показано, что в результате снижения температуры ГК ароматические углеводороды прогидрировались практически полностью при всех исследованных параметрах процесса на обоих катализаторах. При этом на катализаторе НВС-А увеличение объемной скорости подачи сырья, приводит к увеличению содержания ароматических углеводородов в продукте; а снижение давления приводит к снижению конверсии ароматических углеводородов в составе целевых фракций на обоих катализаторах.

При изучении распределения углеводородов C_7 - C_{12} по группам углеводородов в зависимости от температуры процесса было показано, что с ростом температуры до 300 и 350°C происходит снижение содержания ароматических углеводородов, увеличение содержания нафтеновых, изо-парафиновых и парафиновых углеводородов. Доля олефинов в продуктах на катализаторах сильно различается, так после гидрирования на катализаторе НВС-А увеличивается доля олефиновых углеводородов, в основном C_9 - C_{12} , на катализаторе НМС наблюдается существенное снижение C_9 - C_{12} .

В результате полученных исследований, было определено, что процесс гидроконверсии нефтяного сырья на катализаторе НМС протекает в жестком режиме и осуществляется более полно, с образованием нафтеновых и изо-парафиновых углеводородов.

Работа выполнена за счет средств Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов: перевод с англ. М: Химия. 1989. 280 с.
2. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. Часть 1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. М.: Химия. 1972. 360 с.
3. Нефедов Б.К. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия. 1992. 272 с.
4. Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. М.: Химия. 2015. 400 с.
5. Назаров Т.Э. // *Баширский химический журнал*. 2013. Т. 20(2). С. 119.

**АЛКИЛИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ
ЛИГНИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОРИСТЫХ
АЛЮМОСИЛИКАТОВ И МЕЗОПОРИСТОГО ZrO_2 , МОДИФИЦИРОВАННОГО
 SiO_2 И $(SO_4)^{2-}$**

Ролдугина Е.А.

**ALKYLATION OF LIGNIN-DERIVED COMPOUNDS OVER POROUS
ALUMINOSILICATES AND MESOPOROUS ZrO_2 MODIFIED WITH SiO_2 AND
 $(SO_4)^{2-}$**

Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва

E-mail: rolduginakate@mail.ru

Лишь незначительная доля лигнина (5—10%) находит коммерческое применение, в основном в сфере производства электроэнергии [1]. Трудности, возникающие при его переработке, обусловлены низкой реакционной способностью лигнинсодержащего сырья, непостоянством состава и склонностью к образованию конденсированных структур. Тем не менее лигнин является вторым по распространенности биополимером в природе, и развитие технологий его переработки открывает широкие перспективы для производства ценных продуктов из возобновляемого сырья. В процессах термокаталитической деструкции лигнина образуются кислородсодержащие ароматические соединения, которые могут быть использованы для получения ароматических углеводородов, C_5 - C_6 циклоалканов, алкилциклопентанов/циклогексанов, бициклогексолов, алкилциклогексанолов, алкилциклогексанолов и др.

Циклоалканы различного строения (C_6+), образующиеся в ходе процессов алкилирования-гидродеоксигенации продуктов переработки лигноцеллюлозного сырья, являются перспективными компонентами авиационных и ракетных топлив [2, 3]. В качестве традиционных катализаторов для процессов алкилирования применяют минеральные кислоты и кислоты Льюиса (H_2SO_4 , HF , H_3PO_4 , $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$). Использование жидкофазных кислотных катализаторов сопровождается рядом трудностей, связанных с их выделением и регенерацией, высокой токсичностью катализаторов, коррозией оборудования и низкой селективностью процесса. В связи с этим актуальной задачей является разработка процессов алкилирования продуктов переработки лигнинсодержащего сырья, использующих безопасные для окружающей среды гетерогенные катализаторы, что позволит в будущем более полно использовать отходы на основе растительной биомассы для энергетических целей.

Перспективными с этой точки зрения являются катализаторы на основе кислотных пористых неорганических материалов — микропористых цеолитов и

мезопористых цирконо-/алюмосиликатов. Последние характеризуются меньшей кислотностью, однако наличие мезопористой структуры делает активные центры более доступными для объемных молекул субстратов и интермедиатов, что может увеличить активность катализатора. В данной работе в процессе алкилирования продукта переработки лигнинсодержащего сырья на примере фенола оценена активность катализаторов различной природы — цеолита (HY-30), мезопористого алюмосиликата (Al-MCM-41(20)) и мезопористого оксида циркония, модифицированного оксидом кремния и сульфат-анионом ($\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Zr/Si} \sim 1$). В синтезе Al-MCM-41 и $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ в качестве структурообразующего агента использован цетилтриметиламмоний бромид, в качестве источника кремния — тетраэтоксисилан и пирогенный диоксид кремния соответственно. В качестве алкилирующего агента использован циклогексанол — соединение, которое также образуется в процессах каталитической конверсии продуктов переработки лигнина. Основными продуктами реакции являлись 2-циклогексилфенол, 4-циклогексилфенол, полициклогексилфенолы и циклогексен. Наибольшую активность в алкилировании фенола циклогексанолом продемонстрировал образец на основе HY (250°C , 2 МПа N_2 , растворитель — *n*-додекан, процесс проводили в автоклаве). В отличие от алюмосиликатов в присутствии $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ образования циклогексилфенолов практически не наблюдалось.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-00162, <https://rscf.ru/project/25-79-00162/>.

Литература

1. Gao D., Ouyang D., Zhao X. Controllable oxidative depolymerization of lignin to produce aromatic aldehydes and generate electricity under mild conditions with direct biomass fuel cells as flexible reactors // *Chemical Engineering Journal*. 2024. V. 479. ID 147874. DOI: [10.1016/j.cej.2023.147874](https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147874)
2. Gundekari S., Manupathi A., Chandu S., Varkolu M., Kumar P., Kumar Karmee S. Catalytic hydroconversion of lignin-based aromatics to aviation fuels – a review // *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2025. V. 15. P. 6557—6583. DOI: [10.1007/s13399-024-05895-6](https://doi.org/10.1007/s13399-024-05895-6)
3. Liu Y., Cheng G., Baráth E., Shi H., Lercher J.A. Alkylation of lignin-derived aromatic oxygenates with cyclic alcohols on acidic zeolites // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 281. ID 119424. DOI: [10.1016/j.apcatb.2020.119424](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119424)

**ПОЛУЧЕНИЕ НАФТЕНОВОГО НОСИТЕЛЯ ВОДОРОДА ИЗ
СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ**
Султанова М.У., Самойлов В.О., Мордовин Н.А., Борисов Р.С., Максимов А.Л.
**THE PRODUCTION OF A NAPHTHENIC HYDROGEN CARRIER FROM
ROSIN RESIN ACIDS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: Sultanova@ips.ac.ru

В связи с потенциалом водорода как углеродно-нейтрального и экологически чистого энергоносителя, генерируемого с использованием возобновляемой энергии, проблема хранения и транспортировки водорода является ключевой для мировой водородной энергетики. Перспективной альтернативой традиционному способу хранения и транспортировки водорода в сжатом виде являются жидкие органические носители водорода (ЖОНВ), которые условно подразделяются на моно- и многокомпонентные. Последние являются весьма перспективными ввиду возможности развертывания крупнотоннажного производства, наличия технологий переработки и низкой стоимости углеводородного сырья для их получения.

Одними из наиболее доступных сырьевых источников для получения нафтенных фракций, пригодных для применения в качестве ЖОНВ, являются многокомпонентные концентраты аренов, обычно образующиеся в качестве побочных продуктов в процессах переработки углеродсодержащего сырья [1, 2]. Ранее нами были синтезированы методами гидрогенизации и фракционирования и детально исследованы носители водорода на основе фракций лёгкого газойля каталитического крекинга [3], тяжёлой смолы пиролиза [4] и каменноугольной смолы [5].

Общим недостатком этих источников сырья является их невозобновляемая природа, ограничивающая возможности улучшения экологических характеристик получаемых из них носителей водорода. В продолжение наших исследований по получению и исследованию многокомпонентных углеводородных носителей водорода на основе дешевого и доступного сырья было выдвинуто предположение о возможности применения канифоли как сырья для получения многокомпонентного ЖОНВ. Целью настоящей работы является оценка возможности производства нафтенного носителя водорода из смоляных кислот канифоли. Концепт технологического процесса по производству ЖОНВ из канифоли предполагает глубокую гидрогенизацию сырья с последующим выделением целевой фракции ЖОНВ посредством вакуумной ректификации.

В табл. 1 приведены основные компоненты образца живичной канифоли, выбранного в качестве сырья этого исследования.

Таблица 1. Состав образца живичной канифоли (метод ГХхГХ/МС).

Компоненты	Содержание, % отн.
Пимаровая кислота	8.1
Изопимаровая кислота	14.0
Палюстриновая кислота	16.4
Дигидроабиетиновая кислота	4.6
Абиетиновая кислота	36.4
Неоабиетиновая кислота	4.0
Насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты	16.5

Согласно результатам двумерной газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХхГХ/МС) образец живичной канифоли содержит 88.4 отн.% смоляных кислот с преобладанием абиетиновой кислоты (36.4 отн.%).

Для первичной оценки возможности применения выбранной канифоли для получения нефтеносного носителя водорода нами была проведена её гидрогенизация в реакторе периодического действия автоклавного типа в присутствии промышленного катализатора гидрокрекинга ГКМ-21, сульфидирование которого было осуществлено *in situ* в автоклаве с помощью диметилдисульфида (ДМДС). В табл. 2 приведен химический состав и основные свойства жидкого продукта, полученного при $T = 400^{\circ}\text{C}$ и $p(\text{H}_2) = 60$ бар за $\tau = 12$ ч.

Таблица 2. Физико-химические свойства жидкого продукта гидрогенизации живичной канифоли в реакторе периодического действия автоклавного типа (катализатор ГКМ-21, $T = 400^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 60$ бар, $\tau = 12$ ч).

Показатель	Значение
Плотность при 20°C , кг/м^3	894.3
Доля водорода, % масс.	11.66
Фракционный состав, $^{\circ}\text{C}$	
10% об.	175
50% об.	295
90% об.	340
Групповой состав (метод ГХхГХ/МС), % отн.	
Нафтенy	47.1
Инданы и тетралины	40.8
Арены (бензолы, нафталины и бифенилы)	12.1

Полученные результаты указывают на потенциальную возможность получения желательных нефтяных и нефтяноароматических углеводородов из живичной

канифоли. Следующим этапом этого исследования является проведение глубокой гидрогенизации канифоли на проточной установке с последующим фракционированием с целью оптимизации процесса и наработки нефтяного носителя водорода, соответственно, для дальнейшего определения его химического состава, водородной ёмкости, эксплуатационных свойств и основных закономерностей в процессах запасаения и высвобождения водорода.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Молодежной лаборатории «Водородные технологии для возобновляемых энергоносителей и производства химической продукции» ИИХС РАН.

Литература

1. Wei J., Zhu M., Liu B., Wang N., Liu J., Tomishige K., Liu S., Liu G. Hydrodeoxygenation of oxygen-containing aromatic plastic wastes to liquid organic hydrogen carriers // *Angewandte Chemie International Edition*. 2023. V. 62. P. e202310505. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202310505>
2. Pimerzin A.A., Verevkin S.P., Tomina N.N. et al. RU 2714810 C1. 2020.
3. Samoilov V.O., Sultanova M.U., Borisov R.S., Kozhevnikov A.A., Lavrentyev V.A., Utepbergenova A.Sh., Maximov A.L. The production and the properties of the liquid organic hydrogen carrier (LOHC) obtained from the light cycle oil (lco) // *Fuel Processing Technology*. 2023. V. 240. ID 107576. DOI: [10.1016/J.FUPROC.2022.107576](https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2022.107576)
4. Samoilov V.O., Sultanova M.U., Borisov R.S., Lavrent'ev V.M., Ramazanov D.N., Egazar'yants S.V., Maximov A.L. The production of a liquid organic hydrogen carrier (LOHC) and jet fuel fractions by hydroprocessing of pyrolysis fuel oil (PFO) // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. V. 49. P. 1386—1400. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2023.07.090](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.090)
5. Sultanova M.U., Samoilov V.O., Borisov R.S., Ramazanov D.N., Maximov A.L. Hydrogen storage with a naphthenic liquid organic hydrogen carrier (lohcn) obtained from coal tar // *International Journal Of Hydrogen Energy*. 2024. V. 68. P. 1251—1260. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2024.04.109](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.109)

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ Н-БУТИЛОВОГО И
ИЗОБУТИЛОВОГО СПИРТА С ПОЛУЧЕНИЕМ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

Федорова А.А.^{1,2}, Егорова Е.В.^{1,2}

**CATALYTIC CONVERSION OF N-BUTYL AND ISOBUTYL ALCOHOL TO
PRODUCE OXYGEN-CONTAINING COMPOUNDS**

¹*МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких
химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва*

E-mail: sf244915@gmail.com

²*ООО «Зарубежнефть Научно-Технологический Центр», Москва*

Одной из актуальных проблем химической промышленности на сегодняшний день является поиск источников сырья альтернативных нефтяному. С точки зрения внедрения технологий «зеленой химии» все более привлекательной становится перспектива использования возобновляемого сырья (биомассы) для получения алифатических спиртов (бутанола-1 и изобутанола), которые, в свою очередь, можно использовать в качестве сырьевых ресурсов для получения широкого спектра органических соединений.

Целью данного исследования являлась оценка возможности реализации каталитической конверсии бутиловых спиртов с получением полупродуктов и продуктов химической промышленности. Для достижения цели возникла необходимость в изучении направлений переработки бутиловых спиртов, в анализе продуктов процесса конверсии в присутствии избранных каталитических систем, а также в исследовании влияния состава катализатора на технологические критерии эффективности процесса.

На основе анализа научно-технической литературы и опираясь на потребность Российского рынка химической промышленности в продуктах конверсии бутиловых спиртов в качестве объектов исследования был использован бутиловый спирт нормального и *изостроения*.

Выбор каталитических систем обусловлен проведенным анализом способов конверсии бутанола-1 и изобутанола и разнообразием механизмов химических превращений в присутствии катализаторов различного состава. В работе исследованы три каталитические системы производства ООО «НИАП-катализатор» (табл. 1). Активные компоненты в составе катализаторов НКМ-4А, НТК-10-1 И НКО-3Х аналогичны компонентам, на которых возможно протекание реакций дегидрирования, конденсации, и дегидроконденсации алифатических спиртов.

Таблица 1. Состав использованных катализаторов.

Маркировка	Состав катализаторов, мас. %						S _{уд} , м ² /г
	CuO	ZnO	NiO	Cr ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	
НКМ-4А	-	-	35.9	-	9.9	49.6	162
НТК-10-1	37.0	27.6	2.6	-	7.2	25.3	65
НКО-3Х	50.0	-	-	6.0	8.2	35.2	133

Эксперименты проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении в температурном диапазоне 175—275°C. Объёмная скорость подачи сырья составляла 2.5 ч⁻¹. Газообразные продукты конверсии анализировали методом газовой хроматографии. Для качественного определения состава жидких продуктов использовали метод хромато-масс-спектрометрии.

В составе продуктов превращения бутанола-1, согласно результатам хромато-масс-спектрометрии, были обнаружены бутаналь, бутен-2, бутилбутират, а также 2-этилгексен-аль, 2-этилгексаналь и 2-этилгексанол, образование которых можно объяснить протеканием реакций дегидрирования и альдольной конденсации исходного сырья [1].

Превращение изобутилового спирта не дало такого широкого спектра жидких продуктов в отличие от превращения бутанола-1. В присутствии всех испытанных катализаторов зафиксировано образование сложных эфиров: изобутилбутирата, изобутилизобутирата и бутилизобутирата. Их образование, по-видимому, происходит путем последовательного дегидрирования изобутилового спирта, что обусловлено наличием в составе катализаторов переходных металлов (Cu и Ni), способных к проведению реакций дегидрирования [1].

Поскольку основным компонентом в составе жидких продуктов конверсии н-бутанола являлся бутаналь далее было проведено детальное изучение процесса дегидрирования бутанола-1 с получением бутанала в присутствии Cu-Zn-содержащих систем различного состава и медь-цинкового катализатора с использованием в качестве носителя алюмо-кальциевого цемента «Галюмин» (табл. 2). Влияние соотношения меди и цинка в составе катализаторов на технологические критерии эффективности процесса отображено на рис.1-3.

Таблица 2. Состав катализаторов синтеза бутанала

№ катализатора	Состав катализаторов, % масс.			Соотношение CuO : ZnO	S _{уд} , м ² /г
	CuO	ZnO	Галюмин		
1	30	70	-	1:2.3	26
2	40	60	-	1:1.5	29
3	75	25	-	1:0.3	32
4	30	50	20	1:1.7	59

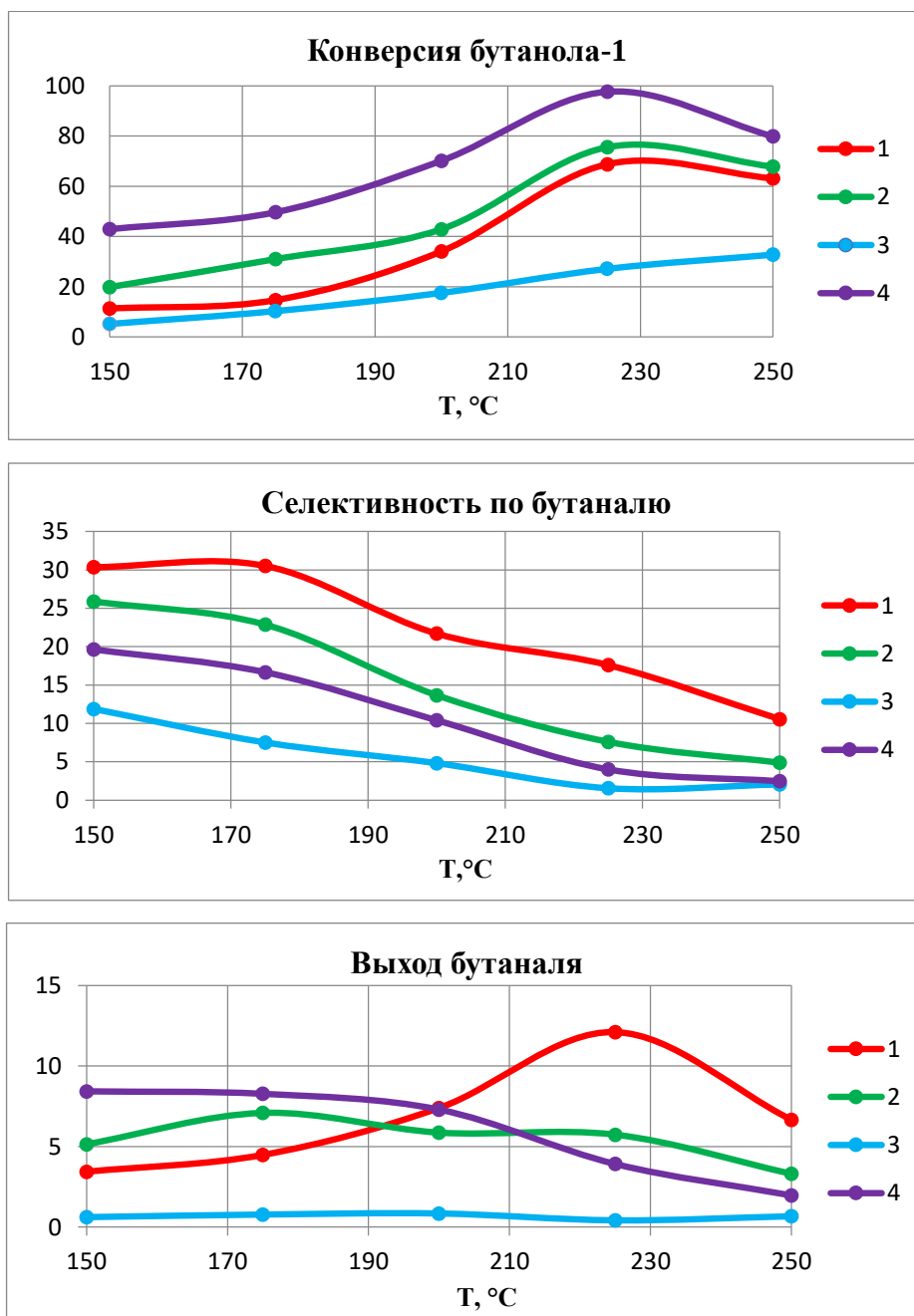


Рис.1-3. Зависимость технологических критериев эффективности процесса от состава катализатора.

В присутствии катализатора с наименьшим содержанием меди (табл. 2, № 1) была получена низкая конверсия и самая высокая селективность. Такой результат можно объяснить тем, что накопление побочного продукта бутилбутирата протекает на активных центрах меди, а поскольку содержание меди низкое, побочный эфир образуется в меньшем количестве, соответственно селективность по целевому продукту возрастает.

Согласно графику зависимости конверсии сырья от состава катализатора (рис.1) самая низкая конверсия сырья была получена в присутствии катализатора с наибольшим содержанием меди (табл. 2, № 3). Это связано с тем, что оксид цинка, который способствует поддержанию металлической меди в высокодисперсном состоянии, содержится в малом количестве, а значит можно предположить, что медь образует крупные кристаллиты и поверхность активного компонента снижается.

Присутствие носителя в составе катализатора №4 не оказывает существенного влияния на селективность процесса (рис.2), поскольку зависит от соотношения меди и цинка в составе, однако конверсия сырья самая высокая за счет увеличения удельной поверхности катализатора, о чем свидетельствуют данные табл. 2.

Максимальный выход масляного альдегида достигнут в присутствии катализатора с наибольшим содержанием оксида цинка (табл. 2, № 1) и составил 12%. Сопоставимый выход целевого продукта был получен в присутствии катализатора №4, содержащего в качестве носителя алюмокальциевый цемент «Галюмин», в области меньших температур и составил 8.5%, что является преимуществом, поскольку позволяет смягчить условия проведения процесса синтеза целевого продукта.

Таким образом, установлено, что процесс каталитической конверсии бутиловых спиртов с получением ценных полупродуктов может быть осуществлен в присутствии каталитических систем отечественного производства. Установлено влияние состава катализатора на технологические параметры процесса синтеза бутанала из *n*-бутанола.

Литература

1. Ройтер В.А.(ред.). Каталитические свойства веществ. Справочник -1968. — 1464 с.

СЕКЦИЯ III.

ГАЗОХИМИЯ, УТИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ВОДОРОДА

СОДЕРЖАНИЕ

У-III-1	422
У-III-2	424
У-III-3	426
У-III-4	430
У-III-5	435
У-III-6	437
У-III-7	440
У-III-8	445
У-III-9	450
У-III-10	451
У-III-11	457
У-III-12	462
У-III-13	464
У-III-14	466
У-III-15	470
У-III-16	473
У-III-17	476
У-III-18	479
У-III-19	481
У-III-20	484
У-III-21	486
У-III-22	490
У-III-23	494
С-III-1	496
С-III-2	500
С-III-3	502
С-III-4	506

C-III-5	510
C-III-6	514
C-III-7	516
C-III-8	520
C-III-9	522
C-III-10	527
C-III-11	531
C-III-12	535
C-III-13	536
C-III-14	539
C-III-15	543
C-III-16	546
C-III-17	552
C-III-18	564
C-III-19	557

**ТРАНСФОРМАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДНЫЕ
ФОРМАЛЬДЕГИДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Курагин А.А., Цветков Д.Ю., Маркова М.Е., Бахвалова Е.С., Сидоров А.И.,
Лакина Н.В., Сульман М.Г., Степачева А.А., Долуда В.Ю.**

**CARBON DIOXIDE TRANSFORMATION TO FORMALDEHYDE
DERIVATIVES OVER BIMETALLIC CATALISTS**

*Тверской государственный технический университет, химико-технологический
факультет, Тверь
E-mail: doludav@yandex.ru*

Увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере [1] декларирует необходимость разработки новых технологий его использования для устойчивого развития современной промышленности и общества [2]. Возможные пути утилизации углекислого газа включают производство топлива [3] и ценных химикатов [4]. Формальдегид является одним из наиболее востребованных видов сырья для промышленной химии и производства полимеров. Обычно формальдегид получают с помощью каталитического окисления метанола над серебряными или смешанными катализаторами. Прямое образование формальдегида из углерода можно рассматривать как один из возможных путей утилизации углекислого газа [5–7]. Обычно в ходе реакции в реакционных средах может протекать несколько реакций [6,7]. Первым шагом последовательных реакций может быть превращение углекислого газа в оксид углерода и воду. Поэтому уменьшение содержания воды в реакционной среде может играть положительную роль в скорости образования оксида углерода. Вторым шагом этого пути реакции является образование формальдегида путем гидрирования оксида углерода. Однако формальдегид мгновенно превращается в метанол. Поэтому для достижения высокого выхода формальдегида необходимо подавить образование метанола в реакционной среде. В ходе выполнения исследований были изучены вопросы образования формальдегида на биметаллических катализаторах, содержащих Cu, Ni, Pt. Для синтеза катализатора образец оксида кремния суспендировали в воде. К суспензии добавляли раствор реагента, затем суспензию переносили в испарительную чашку, где испаряли воду. Затем образец восстанавливали в трубчатой печи в атмосфере водорода при 500 °С в течение трех часов. В случае введения второго металла в образец процедуру повторяли дважды с разными металлами. Результаты испытаний разработанных катализаторов показывают, что чистый оксид кремния практически неактивен в процессе превращения диоксида углерода в формальдегид. Образец, содержащий медь, показывает выход всего 0,002 ммоль(НСОН)/г(кат), образец, содержащий никель,

показывает выход 0,01 ммоль(НСОН)/г(кат), а результат образца платины показывает немного более высокий выход формальдегида в 0,2 ммоль(НСОН)/г(кат). Это позволяет сделать вывод, что монометаллические образцы неактивны в превращении диоксида углерода в формальдегид. Активность образцов биметаллических катализаторов значительно выше по сравнению с монометаллическими образцами. Образцы, содержащие никель и медь, показали выход 1,4-1,6 ммоль(НСОН)/г(кат), в то время как образец платины и меди показал 2,4 ммоль(НСОН)/г(кат).

Исследования выполнены в рамках проекта РНФ 25-23-00333.

Литература:

1. Hepburn C., Adlen E./, Beddington J., Carter E.A., Fuss S./, Dowell N.M., Minx P., Williams Ch.K. The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal // *Nature*. 2019. V. 575(7781). P. 87—97. DOI: [10.1038/s415019-1681-6](https://doi.org/10.1038/s415019-1681-6)
2. Rauch M., Strater Z., Parkin G. Selective conversion of carbon dioxide to formaldehyde via a bis(silyl)acetal: incorporation of isotopically labeled C1 moieties derived from carbon dioxide into organic molecules // *Journal of the American Chemical Society*. 2019. V. 141(44). P. 17754—17762. DOI: [10.1021/jacs.9b08342](https://doi.org/10.1021/jacs.9b08342)
3. LeClerc H.O., Erythropel H.C., Backhaus A., Lee D.R., Paulsen M.M., Ishii M., Long A., Ratjen L., Bertho G.G., Deetman C., Du Y., Lane M.K.M., Petrovic P.V., Champlin A.T., Bordet A., Kaeffer N., Kemper G., Zimmerman J.B., Leither, Anastas P.T. The CO₂ Tree: The potential for carbon dioxide utilization pathways // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2024. V. 13(6). DOI: [10.1021/acssuschemeng.4c07582](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c07582)
4. Banerjee A., Dick G.R., Yoshino T., Kanan M.W. Carbon dioxide utilization via carbonate-promoted C—H carboxylation // *Nature*. 2016. V. 531(7593). P. 215—219. DOI: [10.1038/nature17185](https://doi.org/10.1038/nature17185)
5. Siebert M., Seibicke M., Siegle A.F., Krah S., Trapp O. Selective ruthenium-catalyzed transformation of carbon dioxide: An alternative approach toward formaldehyde // *Journal of American Chemistry Society*. 2019. V. 141(1). P. 334—341. DOI: [10.1021/jacs.8b10233](https://doi.org/10.1021/jacs.8b10233)
6. Lee D.-K., Kim D.-S., Kim S.-W. Selective formation of formaldehyde from carbon dioxide and hydrogen over PtCu/SiO₂ // *Applied Organometallic Chemistry*. 2001. V. 15(2). P. 148—150. DOI: [10.1002/1099-0739\(200102\)15:2<148::AID-AOC104>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1099-0739(200102)15:2<148::AID-AOC104>3.0.CO;2-N)
7. Chan F.L., Altinkaya G., Fung N., Tanksale A. Low temperature hydrogenation of carbon dioxide into formaldehyde in liquid media // *Catalysis Today*. 2018. V. 309. P. 242—247. DOI: [10.1016/j.cattod.2017.06.012](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.012)

**ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ЗЕЛЕНОЙ ХИМИИ**

Иванцов М.И., Куликова М.В.

**FORMATION OF CATALYTIC ACTIVE MATERIALS FOR GREEN
CHEMISTRY PROCESSES**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: ivantsov@ips.ac.ru

С момента зарождения науки о катализаторах человечество находится в постоянном поиске новых каталитических систем и способов их синтеза. Создание подходов к формированию все более активных и селективных, а значит, и более эффективных каталитических систем является основным в развитие промышленности. В настоящее время повышенный интерес вызывают процессы и, следовательно, катализаторы, направленные на снижение антропогенного воздействия на окружающую среду. К таким процессам относят процессы улавливания и переработки углекислого газа, процессы, связанные с переходом к водородной энергетике.

Реакции, лежащие в основе технологий переработки оксидов углерода, и в получении водорода катализируются металлам VIII группы — Fe, Co и Ni. Преимущественно катализаторы представляют металлические или оксидные наночастицы, нанесенные на носители. Традиционные носители — это трудновосстанавливаемые оксиды, такие как Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и др. Другой тип — углеродные материалы, в отличие от оксидных систем обладают рядом преимуществ, к которым можно отнести слабое взаимодействие наночастицы-носитель, отсутствие образования трудновосстанавливаемых смешаннооксидных фаз, возможность разнообразной функционализации поверхности и высокая удельная поверхность.

В ИНХС РАН предложен способ формирования каталитически активных металлуглеродных систем. В основе метода лежит взаимодействие ионов металлов активной фазы с функциональными группами прекурсора углеродного материала. Данное взаимодействие можно осуществить в присутствии среды и совместном формировании как активной фазы катализатора, так и углеродного компонента, так и при нанесении соли прекурсора активного металла на сформированную углеродсодержащую поверхность.

Метод приготовления можно разделить на три этапа: на первом этапе происходит взаимодействие ионов металлов с активными группами прекурсора углеродной поверхности. Группы могут быть частью функциональных групп на поверхности или боковых групп прекурсора органического материала (полимерная

молекула). Данное взаимодействие позволяет равномерно распределить ионы металла по поверхности. Второй этап заключается в удалении растворителя и образовании прекурсора катализатора, тогда как на третьем этапе происходит формирование катализатора под действием термического воздействия.

Взаимодействие ионов соли металла и прекурсора можно осуществить двумя принципиально разными способами: в совместном растворе и в субкритическом флюиде, но при разной организации процесса принципиально то, что активные в катализе металлосодержащие частицы формируются при одновременном формировании органической матрицы.

Комплексом физико-химических методов показано, что в процессе формирования происходит формирование углеродного каркаса с графитоподобными участками с кислородсодержащими функциональными группами на поверхности. Глубина разложения исходной полимерной молекулы зависит от температуры формирования композитного материала, и как следствие влияет на степень восстановления (Fe_3O_4 , Fe, Ni, Co) и размер образующихся частиц (2—20 нм). Также температура влияет и на удельную поверхность формирующегося материала (2—260 $\text{м}^2/\text{г}$). Удельная поверхность зависит от метода формирования (гидротермальный синтез или термолиз) и от природы металла.

Полученные материалы проявили высокую активность в процессах гидрирования оксидов углерода (конверсия оксидов азота достигала 100%), а также в процессе термокаталитического разложения метана (конверсия метана достигала 90%). Показано, что как природа прекурсора органической матрицы, так и природа прекурсора активной металлического компонента влияет на каталитические показатели, что свидетельствует о формировании каталитических центров различной силы и природы.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИИХС РАН.

**ОДНОСТАДИЙНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В
УГЛЕВОДОРОДЫ И ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ**

Дементьева О.С.¹, Титова А.Л.²

**ONE-STEP CARBON DIOXIDE CONVERSION TO HYDROCARBONS AND
ORGANIC COMPOUNDS WITH FUNCTIONAL GROUPS**

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

E-mail: dementyeva@ips.ac.ru

²*РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва*

В настоящее время довольно остро стоит проблема минимизации выброса парниковых газов в атмосферу, в частности, CO₂, образующегося при сгорании топлив или в качестве отхода ряда промышленных производств. Выведение диоксида углерода из общего баланса выбросов лежит в основе стратегии перехода к низкоуглеродной экономике. С одной стороны, существуют подходы, направленные на улавливание CO₂ с его последующей консервацией, представляющие собой не самый безопасный с точки зрения транспортировки и хранения вариант, основанный на закачке углекислого газа в подземные хранилища. С другой стороны, развитие технологий превращения диоксида углерода в углеводороды и ценные химические продукты позволит в значительной степени снизить углеродный след и повторно использовать углерод, образующийся в результате производства человеком энергии.

В основе большинства способов превращения CO₂ в ценные продукты лежит процесс его каталитического гидрирования, промышленная реализация которого сопряжена с проблемами отсутствия дешевых источников водорода и невысокими селективностями по целевым продуктам синтеза. Важнейшей задачей развития направления переработки диоксида углерода является разработка эффективных каталитических систем, позволяющих повысить степень превращения углекислого газа за проход и, соответственно, рентабельность процесса. Наибольшей перспективой обладают бифункциональные контакты, в присутствии которых обеспечивается тандемное протекание последовательных реакций, и позволяющие снять термодинамические ограничения за счет осуществления целевой реакции через стадию образования промежуточных соединений. Например, в присутствии таких металлов VIII группы, как Fe и Co при некоторых условиях может активно протекать обратная реакция водяного газа с образованием оксида углерода, который при взаимодействии с водородом на центрах полимеризации образует углеводороды и кислородсодержащие соединения. Основную проблему при реализации такого подхода представляет собой подбор режимных параметров эксплуатации катализатора, так как реакция водяного газа

достаточно активно протекает при температурах примерно на 100°C выше температурного диапазона образования углеводородов с длиной цепи C₅+

В настоящей работе были изучены свойства биметаллических систем на основе железа с добавками Co, Cu и Mn в качестве второго металла, а также калия в качестве промотора. Системы были сформированы методом пропитки носителя по влагоемкости водно-спиртовыми растворами нитратов соответствующих солей. Носитель представлял собой углеродсодержащий материал, полученный методом гидротермальной карбонизации органического полимера (целлюлозы) с последующей его стабилизацией в токе Ar при 400°C. Применение данного типа носителя обеспечивало отсутствие сильного взаимодействия металл-носитель и обеспечивало отсутствие на поверхности катализатора центров необратимой адсорбции CO. Процесс превращения CO₂ в углеводороды проводили в проточной по газу установке на предварительно активированных образцах (H₂, 400°C, 1000 ч⁻¹, 20 атм, 1.5—4.5 ч). Каталитические испытания осуществляли при 20 атм в диапазоне температур 240—320°C с объемной скоростью подачи сырьевого газа 250—750 ч⁻¹.

В ходе каталитических испытаний было показано, что все бифункциональные системы проявили активность: конверсия диоксида углерода в их присутствии достигала 47—61% (рис. 1), селективность по жидким углеводородам — 60%.

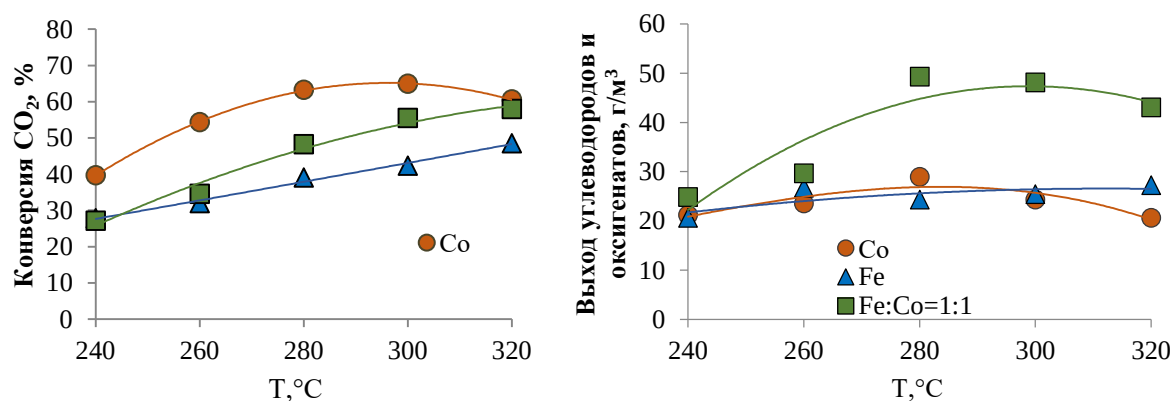


Рис. 1. Степень превращения CO₂ и выход целевых продуктов синтеза в расчете на 1 нм³ сырьевого газа.

Изученные для сравнения монометаллические системы проявили высокую селективность по газообразным углеводородам: в присутствии Co-системы диоксид углерода превращался преимущественно в метан ($S_{CH_4} = 60—80\%$), а на железном катализаторе — в углеводороды C₁-C₄, фракция которых не содержала олефинов. Стоит отметить интересный эффект добавки кобальта к Fe-системе: в присутствии указанного

металла наблюдали наибольший выход ценных мономеров для нефтехимического синтеза — этилена и пропилена, например, при температуре 320°C отношение олефин/парафин для углеводородов C₃ достигало 6.3.

Наибольший выход жидких углеводородов был получен на Fe-катализаторе с добавками кобальта и меди (49—57% от количества всех образовавшихся углеводородов), при этом для кобальтсодержащих систем отмечен интересный эффект смещения углеводородного распределения в сторону продуктов с более длинной цепью: максимум распределения зарегистрирован для додекана и тридекана. Fe-Mn-катализаторы, не смотря на меньшую селективность по высокомолекулярным углеводородам, позволяли получать смесь жидких углеводородов, обогащенную олефинами — их доля в составе продуктов C₅₊ достигала 30%, причем большая часть приходилась на бензиновую фракцию углеводородов (C₅-C₁₀).

Установлено влияние условий длительности активации катализатора и нагрузки катализатора по синтез-газу при осуществлении процесса на количество образующихся по реакции спиртов и кислот с различной длиной углеводородной цепи. В частности, было показано, что увеличение длительности предобработки катализатора водородом от 1.5 до 3 ч приводит к интенсификации образования этанола за счет уменьшения количества как метанола, так и спиртов C₃₊ (рис. 2).

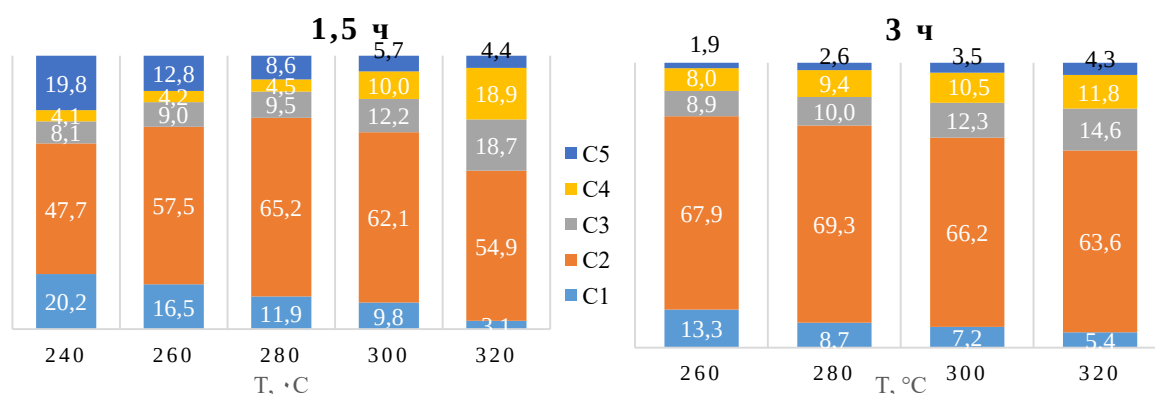


Рис. 2. Влияние длительности активации катализаторов водородом на относительное содержание спиртов.

Кислоты в качестве кислородсодержащих соединений также были представлены в основном продуктом, содержащим два атома углерода в цепи, однако увеличение длительности предварительной обработки катализатора водородом приводило к повышению содержания в их составе соединений с большей молекулярной массой: например, относительное содержание пропионовой и масляной кислоты возрастало от 30 и 10% до 18.5 и 47%, соответственно. Увеличение нагрузки по синтез-газу от 250 до

750 ч⁻¹ в общем случае приводит к уменьшению степени превращения сырья, однако благоприятно сказывается на количестве образующегося этанола, относительная концентрация которого достигает 87% в составе спиртов, а также к смещению молекулярно-массового распределения кислот в сторону CH₃COOH.

Таким образом, в ходе работы была установлена возможность контроля активности каталитической системы и состава продуктов реакции путем варьирования состава бифункционального катализатора, условий его предварительной активации и нагрузки по сырьевому газу. Показано, что наибольшую селективность по непредельным газообразным углеводородам — мономерам для производства полимеров — проявляют Fe-Co-системы, при этом варьирование условий предобработки данного катализатора и параметров осуществления процесса позволяет в значительной степени изменять производительность системы по спиртам и кислотам с различной длиной углеводородной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания ИНХС РАН.

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ Ni НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Ni/(CeO₂-SnO₂) В УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА**

**Локтева Е.С., Каплин И.Ю., Зорина А.А., Маслаков К.И., Исайкина О.Я.,
Голубина Е.В.**

**EFFECT OF THE METHOD OF Ni INTRODUCTION ON THE CATALYTIC
PROPERTIES OF Ni/(CeO₂-SnO₂) CATALYSTS IN DRY METHANE REFORMING**

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: kaplinigormsu@gmail.com

Углекислотная конверсия метана (УКМ) — актуальный и перспективный метод одновременной переработки двух парниковых газов, метана и диоксида углерода, с получением синтез-газа [1]. Синтез-газ ($H_2/CO \approx 1$) широко используется в химической промышленности для получения синтетического топлива, кислородсодержащих соединений и ряда других ценных органических веществ. Кроме того, УКМ рассматривается как один из перспективных способов получения водорода [2]. Высокие температуры реакции и значительная дезактивация существующих катализаторов ограничивают применение УКМ в промышленности. Поэтому необходимо создание недорогих, активных и одновременно стабильных в условиях УКМ катализаторов. В настоящее время наиболее эффективными считают системы на основе оксидов металлов с высокой кислородной емкостью. Привлекательный вариант обеспечивает диоксид церия. Кроме высокой кислородной емкости для него характерна легкость переходов $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ и способность к диспергированию нанесенных металлических активных центров. Допирование диоксида церия оксидом олова способствует улучшению его термостабильности и повышению устойчивости к дезактивации углеродом [3]. Значительное улучшение окислительно-восстановительных характеристик систем на основе $Ce_xSn_{1-x}O_2$ связано с возможностью электронного обмена между парами Ce^{4+}/Ce^{3+} и Sn^{4+}/Sn^{2+} через равновесие $2Ce^{3+} + Sn^{4+} \leftrightarrow 2Ce^{4+} + Sn^{2+}$. Никелевые катализаторы на основе оксидных церийсодержащих носителей считают альтернативой дорогостоящим системам, содержащим металлы платиновой группы. Повысить стабильность и активность Ni/(CeO₂-SnO₂) можно за счет изменения структуры катализатора и дисперсности частиц фазы активного компонента. Варьировать эти параметры позволяет изменение методики синтеза. Целью данной работы было изучение влияния метода введения Ni на каталитические свойства Ni/(CeO₂-SnO₂) в УКМ.

Синтез смешанных оксидов проводили в присутствии органического темплата Плуроник-123. Данный темплат был выбран на основе результатов исследований, проведенных ранее нашей научной группой. Образец, синтезированный в присутствии Плуроник-123, оказался наиболее активным и стабильным в УКМ по сравнению с

системами, полученными в присутствии биотемплата (древесные опилки) или органического ионного темплата — бромид цетилтриметиламмония (СТАВ). Синтез с использованием Плюроник-123 позволяет равномерно распределить активный компонент и модификатор на оксидном носителе, что положительно влияет на дисперсность нанесенного никеля.

Оксидную матрицу прокаливали при 800°C. Никель (9 мас.%) вводили методами влажной пропитки (WI), осаждения-нанесения (DP) или соосаждения (CP). Восстановление катализатора (0.1 г) водородом перед каталитическими испытаниями проводили 1 ч при 750°C, каталитический эксперимент — при 800°C с использованием реакционной смеси: $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1.2$, $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2)/\text{N}_2 = 1/1.2$ ($F_0 = 30$ мл/мин). Анализ продуктов осуществляли с помощью газового хроматографа.

Все приготовленные катализаторы проявили активность в УКМ и стабильно работали в условиях каталитического эксперимента (400 мин). Наиболее высокие значения стационарной конверсии реагентов показал приготовленный влажной пропиткой катализатор 9Ni/CeSn-WI ($X(\text{CH}_4) = 32\%$, $X(\text{CO}_2) = 51\%$). Однако этот катализатор проявил наименьшую стабильность. После одного дня каталитических испытаний каждый из катализаторов оставляли в реакторе на ночь в инертной атмосфере, а на следующий день продолжали испытания без дополнительного восстановления. Снижение конверсии на второй день испытаний наблюдали только для системы 9Ni/CeSn-WI ($X(\text{CH}_4) = 26\%$, $X(\text{CO}_2) = 45\%$) (табл. 1).

По данным РФЭС, для 9Ni/CeSn-WI и 9Ni/CeSn-DP характерно одинаковое соотношение Ni/Ce на поверхности (2.0) (табл. 1). На поверхности образца 9Ni/CeSn-CP это значение существенно ниже ($\text{Ce/Ni} = 0.4$), что указывает на уход Ni(II) с поверхности в объем образца.

Наиболее интенсивные рефлексы на дифрактограммах полученных образцов (рис. 1) соответствуют кубической решетке диоксида церия флюоритной структуры. Малоинтенсивные рефлексы кубической решетки оксида никеля наиболее выражены для образца, полученного нанесением-осаждением 9Ni/CeSn-DP. Отсутствие данных рефлексов на дифрактограмме двух других образцов указывает на высокую дисперсность рентгеноаморфных частиц NiO_x [4].

Плечо ТПВ-сигнала (рис. 1) в высокотемпературной области для катализатора, синтезированного соосаждением (9Ni/CeSn-CP), может соответствовать восстановлению мелкодисперсного оксида никеля, сильно связанного с носителем [5]. Основной сигнал на профиле ТПВ катализатора Ni/CeSn-DP находится при более низкой

температуре по сравнению с профилями двух других систем. Вероятно, это связано с восстановлением более крупных частиц оксида никеля. Данное предположение согласуется с результатами РФА и ПЭМ: на микрофотографиях ПЭМ (рис. 1) предварительно восстановленного (1 ч, 750°C) Ni/CeSn-DP видны частицы никеля диаметром более 20 нм.

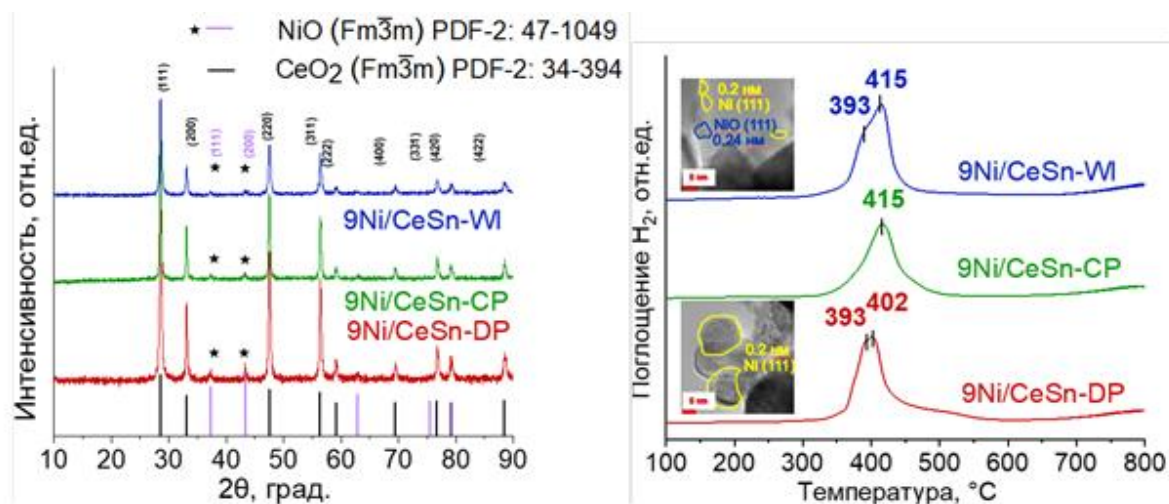


Рис. 1. Дифрактограммы, ТПВ-профили и микрофотографии ПЭМ катализаторов.

Положение основных максимумов на профиле ТПВ катализаторов Ni/CeSn-WI и Ni/CeSn-CP совпадает (415°C), однако сигнал пропиточного образца имеет выраженное плечо слева. Появление этого плеча может быть связано с совместным восстановлением частиц оксида никеля и расположенных на поверхности CeO₂ и SnO₂ за счет эффекта спилловера водорода [6]. Согласно микрофотографиям ПЭМ Ni/CeSn-WI, в этом катализаторе на поверхности носителя сосредоточены частицы никеля или оксида никеля диаметром 5—7 нм.

Спектры комбинационного рассеяния всех катализаторов после двух дней каталитического эксперимента содержат интенсивную F_{2g} колебательную моду CeO₂, D (1350 см⁻¹) и G (1580 см⁻¹) колебательные моды углерода. КР-спектр системы 9Ni/CeSn-DP, полученной методом нанесения-осаждения, содержит колебательные моды углерода малой интенсивности, причем вид спектра соответствует структуре сажи [7]. Согласно результатам расчета отношений интегральных интенсивностей D и G колебательных мод, 9Ni/CeSn-WI содержит более упорядоченные углеродные структуры по сравнению с 9Ni/CeSn-CP, вероятно, углеродные нанотрубки (табл. 1). На микрофотографиях ПЭМ 9Ni/CeSn-DP после двухдневного каталитического эксперимента видны крупные частицы (> 25 нм) никеля грушевидной формы, покрытые слоями графена. На поверхности катализатора 9Ni/CeSn-CP сложно выделить отдельные частицы никеля или

оксида никеля, но обнаружено незначительное количество углеродных нанотрубок. Поверхность пропиточной системы 9Ni/CeSn-WI содержит большее количество углеродных нанотрубок, что согласуется с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния.

Таблица 1. Результаты каталитического эксперимента и физико-химических исследований образцов.

Образец	Конверсия реагентов, %				Поглощение H ₂ , ммоль/г ⁽¹⁾	Ni/Ce ⁽²⁾	I _D /I _G ⁽³⁾
	1й день		2й день				
	CH 4	CO 2	CH 4	CO 2			
9Ni/CeSn-DP	18	36	15	32	1701	2.0	-
9Ni/CeSn-CP	26	45	26	45	1573	0.4	0.9
9Ni/CeSn-WI	32	51	26	45	1823	2.0	0.6

(1) Согласно результатам ТПВ-H₂

(2) Согласно результатам РФЭС

(3) Согласно результатам КР

Для системы 9Ni/CeSn-WI, полученной методом влажной пропитки, наблюдали снижение конверсии реагентов во второй день эксперимента и образование углеродных нанотрубок. Однако данный катализатор позволяет достичь наиболее высоких значений конверсии метана и диоксида углерода в первый день каталитического эксперимента, и не снижал активности в течение первых 400 мин опыта. На второй день каталитических испытаний его активность несколько снизилась, но конверсия реагентов была такой же, как в присутствии 9Ni/CeSn-CP и выше, чем на 9Ni/CeSn-DP. Таким образом, метод влажной пропитки позволяет получить катализатор с оптимальной дисперсностью частиц никеля, активный в реакции УКМ.

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011990019-4 с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Литература

1. Sandoval-Diaz L. E., Schlögl R., Lunkenbein T. Quo vadis dry reforming of Methane?—A review on its chemical, environmental, and industrial prospects // *Catalysts*. 2022. V. 12(5). P. 465. DOI: [10.3390/catal12050465](https://doi.org/10.3390/catal12050465)

2. de Medeiros F., Lopes F. W. B., Rego de Vasconcelos B. Prospects and technical challenges in hydrogen production through dry reforming of methane // *Catalysts*. 2022. V. 12(4). P. 363. DOI: [10.3390/catal12040363](https://doi.org/10.3390/catal12040363)
3. Slavinskaya E.M., Zadesenets A.V., Stonkus O.A., Stadnichenko A.I., Shchukarev A.V., Shubin Yu.V., Korenev S.V., Boronin A.I. Thermal activation of Pd/CeO₂-SnO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 277. ID 119275. P. 1—16. DOI: [10.1016/j.apcatb.2020.119275](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119275)
4. Yao X., Xiong Y., Zou W., Zhang L., Wu Sh., Dong X., Gao F., Deng Y., Tang Ch., Chen Zh., Dong L., Chen Y. Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of Ce_xSn_{1-x}O₂ mixed oxides for NO reduction by CO // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. V. 144. P. 152—165. DOI: [10.1016/j.apcatb.2013.06.020](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.06.020)
5. Montoya J., Romero-Pascual E., Gimon C., Del Angel P., Monzon A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel // *Catalysis Today*. 2000. V. 63(1). P. 71—85. DOI: [10.1016/S0920-5861\(00\)00447-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00447-8)
6. Takeguchi T., Furukawa S.N., Inoue M. Hydrogen spillover from NiO to the large surface area CeO₂-ZrO₂ solid solutions and activity of the NiO/CeO₂-ZrO₂ catalysts for partial oxidation of methane // *Journal of Catalysis*. 2001. V. 202(1). P. 14—24. DOI: [10.1006/jcat.2001.3249](https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3249)
7. Takenaka S., Tomikubo Y., Kato E., Otsuka K. Sequential production of H₂ and CO over supported Ni catalysts // *Fuel*. 2004. V. 83. P. 47—57. DOI: [10.1016/s0016-2361\(03\)00211-4](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(03)00211-4)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СУСПЕНДИРОВАННЫХ Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

Кузьмин А.Е., Морозова Я.В., Свицерский С.А., Куликова М.В.

KINETIC PECULIARITIES OF NANOSCALE Fe-BASED SLURRY FISCHER– TROPSCH CATALYSTS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: kuzmin@ips.ac.ru

Исследования закономерностей превращения синтез-газа в углеводородные продукты в присутствии катализаторов с характерными размерами частиц 10^{-8} — 10^{-9} м для трехфазного суспензионного процесса представляют существенный интерес как в фундаментальном отношении, так и для промышленных приложений. Подобные катализаторы [1] характеризуются производительностью по конденсированным продуктам C_{5+} ~ 0.5 — 1 кг/кг*ч, готовятся *in situ* (капельный термолиз) непосредственно в жидкой суспензионной среде (предельные углеводороды) и практически не подвержены естественному осаждению, которое следует предотвращать при осуществлении традиционного суспензионного синтеза углеводородов с частицами катализатора 10—50 мкм.

В недавней работе [2] изучение кинетических особенностей каталитической системы такого рода (Fe/2% K, разбавление суспензионной средой 1:100 масс, реактор с механическим перемешиванием) привело к оценкам наблюдаемых энергий активации (кинетические уравнения с дробными порядками) как для собственно реакции Фишера–Тропша, так и для побочной реакции водяного газа в пределах 35—65 кДж/моль, что значительно ниже типичных литературных значений для Fe-содержащих систем (соответственно 80—140 и 116—132 кДж/моль). Для объяснения этого предполагалось наличие торможения скоростей обеих реакций на стадии массопереноса в пограничном слое жидкой среды вблизи наночастиц, поскольку каноническое для подобных процессов представление о торможении в пограничном слое суспензия/газ оказывается под вопросом; оценки представляют значительно большие значения объемного коэффициента массопереноса k_{la} по сравнению с общим коэффициентом скорости реакции 1-го порядка (1 — 4×10^{-2} и ~ 1 — 10×10^{-4} с $^{-1}$ соответственно) даже для условий барботажной колонны.

Однако, в настоящей работе показано, что апробация различных кинетических моделей (варианты уравнений типа Лэнгмюра–Хиншельвуда) для описания функционирования непротитированного Fe-содержащего катализатора аналогичного типа (240—300°C, 0.48—0.96 МПа CO, 0.72—1.44 МПа H₂, 100—200 нч $^{-1}$)

систематически приводит к диапазонам наблюдаемых значений E_a существенно отличными от полученных в [1]: для реакции Фишера–Тропша 50—90, для реакции водяного газа 100—150 кДж/моль. Возможное объяснение указанных различий только меньшей «истинной» активностью непромотированного Fe, связанной с повышенными активационными барьерами реакций по сравнению с Fe/K, справедливо частично, т.к. E_a реакции Фишера–Тропша (в противоположность E_a водяного газа) по-прежнему существенно ниже ожидаемых. Также проблематично приписывать это исключительно снятию лимитирования общей скорости вышеупомянутым массопереносом в жидкой среде вблизи наночастиц (разрушение гипотетического слоя молекул среды вокруг частиц вследствие косвенного влияния гидродинамической обстановки в реакторе либо меньшей склонностью непромотированного Fe формировать такой слой); в таком случае можно было бы ожидать симбатного увеличения обеих E_a . Отмечена также существенно большая по сравнению с [1] вариативность значений селективности по углеводородным фракциям в зависимости от условий процесса; обычно селективность по метану возрастает (соответственно, снижается селективность по C_{5+}) по мере увеличения общей конверсии CO.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН за 2025 г, тема № 6: «Создание, развитие и усовершенствование технологических основ процессов переработки углеродсодержащего сырья для получения новых материалов и продуктов с высокой добавленной стоимостью».

Литература

1. Kulikova M.V. The new fischer-tropsch process over ultrafine catalysts // *Catalysis Today*. 2019. V. 348. P. 89—94. DOI: [10.1016/J.CATTOD.2019.09.036](https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.09.036)
2. Kuzmin A.E., Dementieva O.S., Kulikova M.V., Morozova Ya.V., Svidersky S.A., Maksimov A.L. Features of the behavior of nanosized catalytic dispersions in Fischer-Tropsch synthesis in slurry reactors of the CSTR and SBCR types // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2025. V. 167. ID 105847. DOI: [10.1016/j.jtice.2024.105847](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105847)

УТИЛИЗАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ТИОЛОВ В ПИРОКАТЕХИН-ТИОЭФИРЫ И СУЛЬФОКСИДЫ

Бурмистрова Д.А.¹, Тишков А.А.¹, Берберова Н.Т.¹, Смолянинов И.В.^{1,2}

UTILIZATION OF HYDROGEN SULFIDE AND LOW MOLECULAR WEIGHT THIOLS INTO CATECHOL-THIOETHERS AND SULFOXIDES

¹*Астраханский государственный технический университет, Астрахань*

E-mail: d.burmistrova@astu.org

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

Разработка эффективных методов утилизации токсичных и коррозионно-активных низкомолекулярных тиолов (RSH) и сероводорода (H₂S) в ценные сераорганические соединения является актуальной задачей, затрагивающей интересы исследователей в области химической технологии и органической химии. Решение данной задачи позволит приблизить технологические процессы на нефте- и газоперерабатывающих заводах к процессам, соответствующим концепции экономики замкнутого цикла, за счет превращения отходов сероочистки в товарные продукты с высокой добавленной стоимостью.

В настоящее время извлекаемый из углеводородного сырья H₂S используется в производстве элементарной серы по методу Клауса, которая в дальнейшем, как правило, направляется на производство серной кислоты. Однако более рентабельно вовлекать H₂S и RSH в синтез практически полезных органических соединений серы или использовать H₂S для генерирования энергии.

Ранее нами были предложены электрохимические способы разложения H₂S на серу и водород в апротонных растворителях при комнатной температуре и атмосферном давлении [1—3] (Схема 1, а), что позволяет получать энергетически ценный водород при минимальных энергозатратах. Кроме этого, был разработан способ прямого вовлечения H₂S в реакцию гидротиолирования непредельных углеводородов при комнатной температуре в присутствии одноэлектронного окислителя, приводящей к образованию пространственно-затрудненных пирокатехин-тиоэфиров, обладающих антиоксидантными свойствами [4] (Схема 1, b). Исследование процесса микроволновой активации H₂S и RSH позволило нам разработать микроволновой метод синтеза ди- и трисульфидов на основе экстрагированных из углеводородного сырья низкомолекулярных тиолов и сероводорода в среде селективного растворителя N-метилпирролидона в отсутствии дополнительных реагентов-активаторов [5] (Схема 1, c). Тиолы могут быть использованы в реакции S-функционализации 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинона, ведущей к образованию несимметричных тиоэфиров с редокс-активным пространственно-затрудненным пирокатехиновым фрагментом [6, 7].

В данной работе рассмотрены окислительные превращения пирокатехин-тиоэфиров **1-6**, содержащих углеводородные заместители при атоме серы, в соответствующие сульфоксиды **1a-6a** (Схема 1, d). Целевые соединения получены с выходом до 89%, полностью охарактеризованы методами ^1H , ^{13}C ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения.

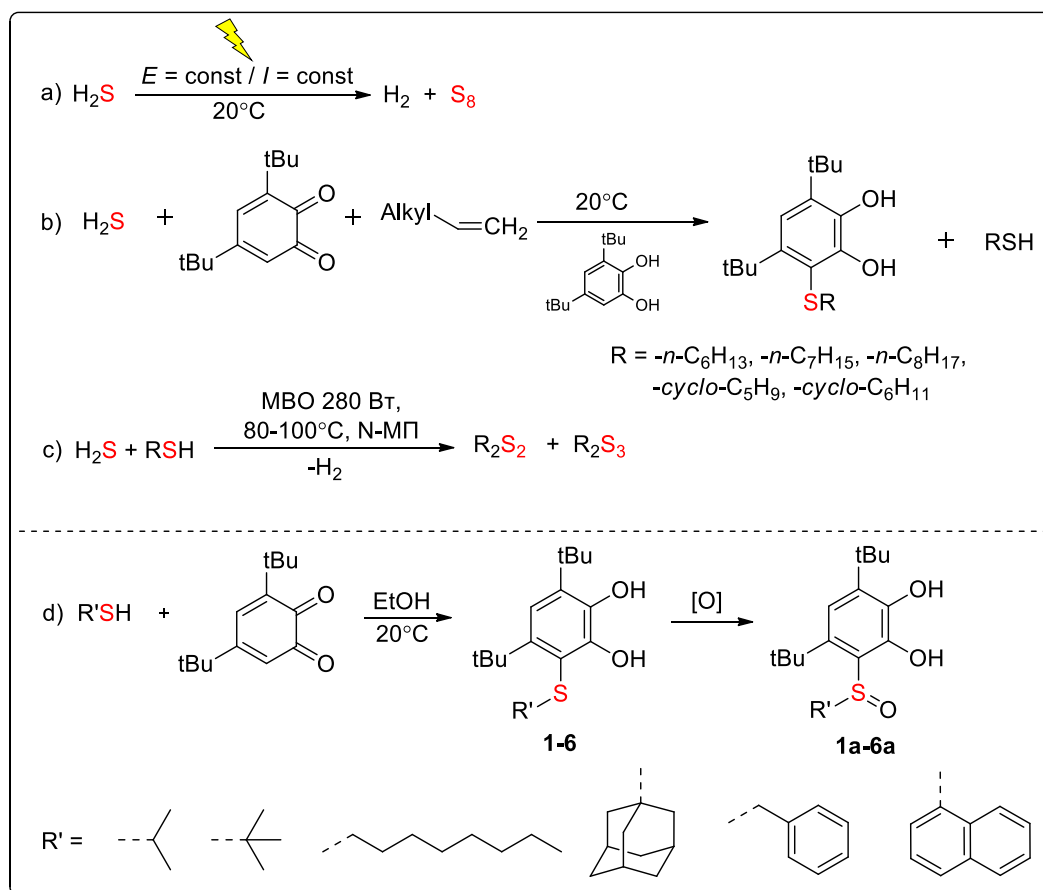


Схема 1.

Наличие в структуре синтезированных соединений полифенольного фрагмента, который участвует в перехвате радикалов, и вторичного антиоксидантного центра, представленного тиоэфирной или сульфоксидной группой, позволяет рассматривать данные объекты как полифункциональные антиоксиданты. Гидрофобные (цикло-)алкильные, арильные заместители при атоме серы способствуют повышению липофильности целевых веществ, обеспечивая высокое сродство к углеводородным фракциям. Следовательно, синтезированные пирокатехин-тиоэфиры и соответствующие им сульфоксиды могут быть исследованы в качестве антиоксидантных присадок к минеральным маслам.

Таким образом, предложенные подходы позволят вовлечь коррозионно-активные сернистые соединения (алкантиолы, тионафтол, бензилмеркаптан и др.) в синтез практически полезных пирокатехин-тиоэфиров и сульфоксидов, обладающих множественным механизмом антиоксидантного действия.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 25-73-00164).

Литература

1. Бурмистрова Д.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. Сборник тезисов докладов XIII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии «Современные проблемы газохимии», 8—10 ноября 2023 г., г. Москва. — М.: ИНХС РАН, 2023. — С. 98—100.
2. Патент 2498938 (РФ).
3. Патент 2516480 (РФ).
4. Burmistrova D., Smolyaninov I., Berberova N. et al. // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. P. 14515.
5. Galustyan A., Burmistrova D.A., Fokin V.A., Berberova N.T., Smolyaninov I.V. // *Chemical Engineering and Processing — Process Intensification*. 2024. V. 202. ID 109841. DOI: [10.1016/j.cep.2024.109841](https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109841)
6. Смолянинов И.В., Питикова О.В., Поддельский А.И., Берберова Н.Т. Электрохимические превращения и антирадикальная активность асимметричных RS-замещённых пирокатехинов // *Известия АН. Сер. хим.* 2018. № 10. С. 1857—1867.
7. Смолянинов И.В., Бурмистрова Д.А., Поморцева Н.П., Поддельский А.И., Берберова Н.Т. Антиоксидантная активность пирокатехин-тиоэфиров с гетероциклическими фрагментами в реакциях с радикальными промоторами // *Доклады РАН. Химия, науки о материалах*. 2022. Т. 504. С. 42—48.

**КАТАЛИЗАТОРЫ $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ В НЕОКИСЛИТЕЛЬНОМ
ДЕГИДРИРОВАНИИ ПРОПАНА: ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА, ПРИРОДЫ
ПРЕКУРСОРА ЦИРКОНИЯ И ДОБАВКИ ПЛАТИНЫ**

Каплин И.Ю., Городнова А.В., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Исайкина О.Я.

**$\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ CATALYSTS IN NON-OXIDATIVE PROPANE
DEHYDROGENATION: EFFECT OF SYNTHESIS METHODS,
NATURE OF ZIRCONIUM PRECURSOR AND PLATINUM ADDITIVE**

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: kaplinigormsu@gmail.com

В связи с устойчивым ростом спроса на пропилен, вызванным его ключевой ролью в производстве полипропилена, растворителей, оксида пропилена и других важных химических продуктов, возрастает актуальность разработки эффективных и экологически безопасных способов его получения. Одним из наиболее перспективных процессов является неокислительное дегидрирование пропана (НДП) [1].

Реализация процесса НДП сопряжена с рядом технологических и каталитических проблем. Реакция является сильно эндотермической и обратимой, требует высоких температур (500—600°C), сопровождается образованием углеродных отложений и, как следствие, дезактивацией катализатора. Распространённые в промышленности системы $\text{K-CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ достаточно активны, но подвержены дезактивации из-за образования неактивных фаз [1]. Кроме того, присутствие шестивалентного хрома в составе этих катализаторов обуславливает токсичность процесса их производства. В этой связи особый интерес представляют оксидные катализаторы с пониженным содержанием CrO_x , в которых частицы активного компонента диспергированы на термостабильных носителях с высокой удельной площадью поверхности, таких, как ZrO_2 и SiO_2 . Координационно-ненасыщенные ионы Zr^{4+} , как и оксиды хрома, проявляют активность в НДП [2]. Они способны эффективно активировать С–Н связи в алканах за счёт электрофильного взаимодействия. Совместное присутствие Cr^{3+} и Zr^{4+} может обеспечивать повышенные скорости реакции дегидрирования за счет синергического действия. Имеются основания полагать, что введение Pt в состав таких катализаторов позволит дополнительно увеличить активность, уменьшить образование кокса и повысить устойчивость катализатора в условиях длительного каталитического эксперимента. Поэтому в настоящей работе готовили катализаторы состава $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, не модифицированные и модифицированные платиной, и тестировали их в НДП.

Для синтеза катализаторов использовали $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Acros Organics), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.2%, АО «ЛенРеактив»), бромид цетилтриметиламмония

(99%, BioChemica, СТАВ), гидроксид тетраметиламмония (25% водный раствор, Acros Organics), тетраэтоксисилан (ч.д.а, Sigma-Aldrich, кат. номер 78-10-4, TEOS), высушенную рисовую шелуху (ООО «Рисовые высокие технологии», Краснодарский край), бензойную кислоту (99.5%, Sigma-Aldrich), терефталевую кислоту (98%, Sigma-Aldrich), ДМФА (хч, Русхим, ГОСТ 20289-74), водный раствор гексахлороплатината (IV) водорода (концентрация платины 7.522 мг/мл).

Катализатор, обозначенный далее **CrZrSi**, готовили одностадийным осаждением компонентов из раствора солей циркония и хрома в присутствии TEOS и СТАВ по ранее описанной методике [3, 4]. Систему **Cr/ZrSi** синтезировали методом пропитки водным раствором $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ носителя $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (далее обозначен **ZrSi**), полученного по той же методике, что и **CrZrSi**, но без добавления соли хрома. Полученную в результате пропитки суспензию перемешивали и медленно выпаривали растворитель на водяной бане. Для приготовления катализатора **CrZr/SiO₂** использовали SiO_2 , полученный прокаливанием рисовой шелухи на воздухе при 600°C. К суспензии SiO_2 в водном растворе СТАВ при перемешивании добавляли водный раствор циркония и хрома. Приготовленную суспензию тщательно перемешивали и затем очень медленно выпаривали растворитель при 95°C. Для того, чтобы выявить влияние ещё одного активного компонента — платины, готовили модифицированный платиной образец **CrZrPt/SiO₂** по предыдущей методике с добавлением к исходным прекурсорам циркония и хрома водного раствора H_2PtCl_6 . Этот образец содержал 0.5 мас.% Pt. Еще один катализатор, **CrZr/SiO₂_МОФ**, готовили в гидротермальных условиях, обеспечивающих формирование металлоорганической структуры. Для этого соли хрома и циркония вносили в автоклав вместе с навесками рисовой шелухи, бензойной кислоты, терефталевой кислоты и ДМФА, далее автоклав помещали в печь на сутки при 120°C. Все образцы после описанных стадий синтеза прокаливали на воздухе при 600°C в течение 5 ч. Содержание оксида хрома во всех образцах составляло 9 мас.% в предположении стехиометрии Cr_2O_3 , а мольное отношение $[\text{Zr}+\text{Cr}]/\text{Si}$ составляло 0.8.

Неокислительное дегидрирование пропана проводили в проточной системе с использованием трубчатого кварцевого реактора с неподвижным слоем катализатора на проточной каталитической установке УЛКат-1 (УНИСИТ, г. Москва, Россия). В реактор между слоями кварцевой ваты загружали 100 мг катализатора. Реакцию проводили при температурах 500, 550 и 600°C и давлении 1 бар.

Рассмотрим сначала свойства Cr-Zr-Si оксидных систем (рис. 1). Результаты для Cr/ZrSi не представлены на рисунке: данная система обеспечивает наиболее низкие

значения максимальной конверсии пропана ($<7\%$) и невысокую селективность по пропилену.

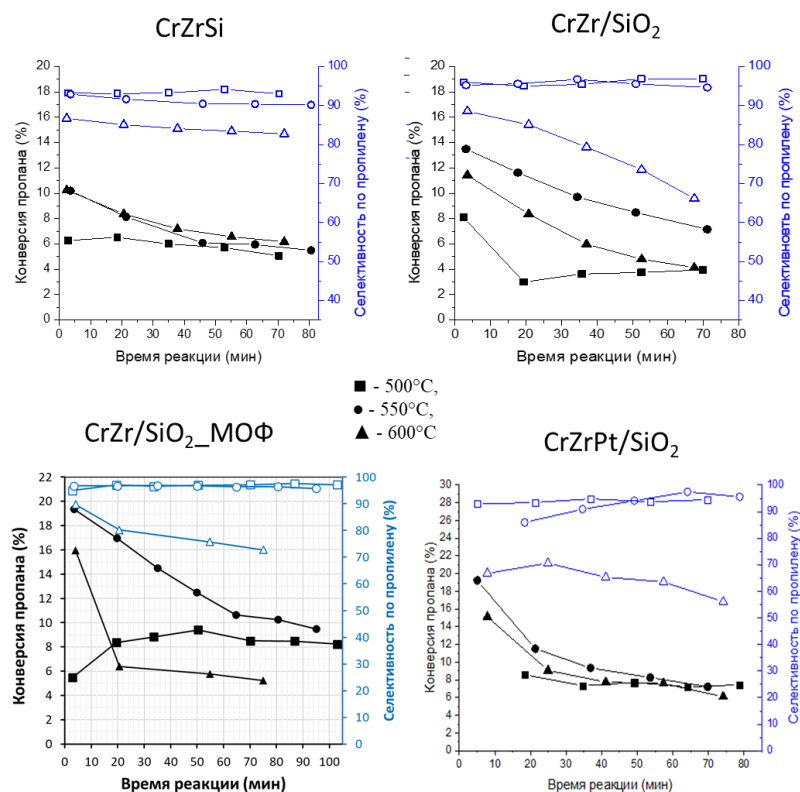


Рис. 1. Зависимости конверсии пропана и селективности образования пропилена от времени при различных T для полученных катализаторов.

Низкая активность Cr/ZrSi по сравнению с другими катализаторами, вероятно, обусловлена присутствием крупных частиц α -Cr₂O₃, неактивных в НДП, и их неравномерным распределением по поверхности. Согласно данным КР-спектроскопии, Cr/ZrSi характеризуется наименьшей интенсивностью полосы, отвечающей образованию связей Cr–O–Zr (700 см^{-1}). Таким образом, нанесение хрома на ZrSi методом пропитки не способствует тесному контакту компонентов, что негативно сказывается на активности.

Катализаторы CrZrSi и CrZr/SiO₂ проявили более высокую эффективность в НДП по сравнению с Cr/ZrSi. В присутствии катализатора CrZr/SiO₂ максимум конверсии пропана наблюдали при 550°C, причем она была выше, чем в присутствии других Cr-Zr-Si образцов, при высокой селективности образования пропилена. В случае катализатора CrZrSi селективность по пропилену снижалась до 80—85% при 600°C по сравнению с наблюдаемой при 500 и 550°C, однако она мало менялась с увеличением времени в потоке.

Все катализаторы в ходе тестирования подвергались значительной дезактивации. Совместное осаждение обеспечивает тесный контакт между Cr и Zr. Взаимодействие может происходить еще на стадии образования геля за счет возникновения связей Cr–O–Zr. В результате формируются активные центры, включающие Cr^{3+} и координационно-ненасыщенные центры Zr^{4+} . Образование этих центров на поверхности CrZrSi и CrZr/SiO₂ подтверждается результатами КР-спектроскопии (интенсивная полоса при 700 см⁻¹). К тому же по данным СЭМ–ЭДА распределение хрома в этих катализаторах равномерное, места локализации хрома и циркония совпадают. Оксид кремния, использованный для приготовления CrZr/SiO₂, получен пиролизом рисовой шелухи и поэтому может содержать зольные примеси, которые способны оказывать промотирующее действие.

Катализатор CrZrPt/SiO₂ с добавкой 0.5 мас.% платины демонстрирует наивысшую конверсию пропана (до 28%) и сохраняет высокую селективность по пропилену (75—80%) во всем температурном диапазоне. Повышенная активность вызвана стабилизацией Cr^{3+} за счёт высокодисперсных платиновых центров, присутствие которых показано методом ИК спектроскопии диффузного отражения. Они способствуют быстрому восстановлению Cr^{6+} , что установлено методом ТПВ-Н₂. Наконец, система CrZr/SiO₂_МОФ проявила наилучшую начальную активность при 550°C. Это связано с высокой дисперсностью активных компонентов и высокой концентрацией контактов между ними (Cr–O–Zr).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 22-23-00445) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Часть исследования выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер АААА-А21-121011990019-4.

Литература

1. Chen S., Chang X., Sun G., Zhang T., Xi Y., Wang Y., Pei Ch., Gong J. Propane dehydrogenation: catalyst development, new chemistry, and emerging technologies // Chemical Society Reviews. 2021. V. 50(5). P. 3315—3354. DOI: [10.1039/D0CS00814A](https://doi.org/10.1039/D0CS00814A)
2. Otroshchenko T., Sokolov S., Stoyanova M., Kondratenko V.A., Rodemetck U., Linke D., Kondratenko E.V. ZrO₂-based alternatives to conventional propane dehydrogenation catalysts: Active sites, design, and performance // Angewandte Chemie International Edition. 2015. V. 54(52). P. 15880—15883. DOI: [10.1002/ange.201508731](https://doi.org/10.1002/ange.201508731)

3. Golubina E.V., Kaplin I.Y., Gorodnova A.V., Lokteva E.S., Isaikina O.Ya., Maslakov K.I. Non-oxidative propane by one-pot template-assisted method // *Molecules*. 2022. V. 27. ID 6095. DOI: [10.3390/molecules27186095](https://doi.org/10.3390/molecules27186095)
4. Голубина Е.В., Каплин И.Ю., Ужуев И.К., Городнова А.В., Исайкина О.Я., Маслаков К.И., Локтева Е.С. Влияние порядка введения компонентов на каталитическую активность $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ в неокислительном дегидрировании пропана // *ЖФХ*. 2023. Т. 97(9). С. 1227—1238. DOI: [10.31857/S0044453723090054](https://doi.org/10.31857/S0044453723090054)

АРОМАТИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА ЦЕОЛИТАХ ZSM-5**Голубев К.Б., Колесниченко Н.В.****DIMETHYL ETHER AROMATIZATION OVER ZSM-5 ZEOLITES***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**E-mail: konstantin.golubev@ips.ac.ru*

Ароматические углеводороды (УВ), в первую очередь арены БТК (бензол-толуол-ксилол), являются одними из наиболее важных промежуточных продуктов нефтехимической отрасли и широко используются в производстве различных полимеров, растворителей, красителей, моющих средств, пестицидов, фармацевтических препаратов и др. Кроме того, низшие арены (C_{6-8}), смешанные с более тяжелыми ароматическими соединениями (C_{9+}), обладающими хорошими противозносными свойствами, служат в качестве добавок к авиационному топливу (в количестве $\sim 25\%$), обеспечивая улучшенную совместимость топлива с системой сгорания [1].

В настоящее время промышленное производство ароматических УВ основано на процессах переработки жидких нефтяных фракций ($\sim 70\%$) и в меньшей степени на процессах коксования каменных углей. Параллельно развиваются способы прямой ароматизации легких алканов, синтез-газа, а также различных оксигенатов — спиртов, триглицеридов жирных кислот, а также диметилового эфира (ДМЭ) [2].

С разработкой более эффективного и экономически целесообразного одностадийного метода синтеза ДМЭ из CO и H_2 , минуя стадию выделения метанола, процессы, основанные на использовании ДМЭ, могут стать одним из перспективных направлений расширения альтернативной сырьевой базы для производства экологически чистых авиатоплив и химических продуктов. Одностадийный способ позволяет использовать синтез-газ с более низким соотношением H_2/CO . ДМЭ может быть получен из любого углеродсодержащего сырья (природный газ, уголь, биомасса, нефть и попутный нефтяной газ). ДМЭ более выгоден для получения УВ из-за меньшего адиабатического повышения температуры, большей способности к метилированию, реакционной способности и конверсии, в отличие, например, от хорошо известного процесса преобразования метанола в УВ (МТН — methanol-to-hydrocarbons) [3, 4].

Высокоэффективные и недорогие катализаторы на основе протонированных цеолитов ZSM-5 являются наиболее предпочтительными материалами для ароматизации ДМЭ в силу подходящего сочетания их кислотности, пористости, специфических особенностей каркаса MFI и оригинальной конфигурации пор, определяющих форму и размеры внутренних каналов, сопоставимых с размерами молекул аренов, которые в

совокупности обеспечивают практически идеальные условия для образования ароматических УВ [5, 6].

С целью изучения влияния кислотности и пористости на селективность и стабильность катализаторов в ароматизации ДМЭ была изучена серия наноразмерных алюминий- и галлийсодержащих цеолитов в Н-форме со структурой ZSM-5:

— CBV-30 (CBV3024E, «Zeolyst», Si/Al = 17.3); ИК-17 (ПАО «НЗХК», Si/Al = 18.0); NZ5 (Si/Al = 18.5) и GaNZ5 (Si/Ga = 17.4) (атомы Al полностью замещены на атомы Ga), приготовленные методом «seed-induced» *in situ* [7]. Исследования проводили в среде синтез-газа ($H_2/CO = 2$) при 450°C и 3 МПа.

Несмотря на то, что цеолиты имеют одинаковую топологию каркаса и близкое соотношение Si/Al(Ga), их структурные и кислотные свойства заметно различаются (табл. 1), что приводит к различию в каталитической активности.

Таблица 1. Удельная площадь поверхности, объем пор и концентрация кислотных центров цеолитов.

Удельная площадь поверхности и объем пор						
Цеолит	$S_{\text{ВЕТ}}^a$ ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)	$S_{\text{микро}}^b$ ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)	$S_{\text{мезо}}^b + S_{\text{внеш}}^g$ ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)	$V_{\text{общ}}^a$ ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$)	$V_{\text{микро}}^b$ ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$)	$V_{\text{мезо}}^b$ ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$)
CBV-30	425	343	58 + 24	0.328	0.203	0.125
ИК-17	392	356	30 + 6	0.217	0.124	0.093
NZ5	329	287	35 + 7	0.253	0.117	0.136
GaNZ5*	325	239	69 + 17	0.352	0.120	0.232
Концентрация кислотных центров						
Цеолит	Количество десорбированного аммиака ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) ^д			Количество адсорбированного пиридина ($\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) ^е		
	Слабые ^ж	Сильные ^з	Общее	БКЦ	ЛКЦ	Б/Л
CBV-30	0.70	0.53	1.23	190	52	3.6
ИК-17	0.67	0.50	1.17	173	30	5.8
NZ5	0.67	0.44	1.11	120	75	1.6
GaNZ5	0.65	0.35	1.00	85	95	0.9

а) определено методом BET; б) определено методом Horvath-Kawazoe; в) определено методом ВЖН; г) определено как разность « $S_{\text{ВЕТ}}$ » — « $S_{\text{микро}}$ » — « $S_{\text{мезо}}$ »; д) определено методом ТПД аммиака; е) определено методом ИК спектроскопии адсорбированного пиридина; ж) адсорбция аммиака при 207—216 °С; з) адсорбция аммиака при 385—435°C. * Атомы Al в цеолите полностью замещены на атомы Ga.

Общий выход аренов на ИК-17 и GaNZ5 неуклонно снижается на всем интервале WHSV (Weight Hourly Space Velocity), достигая максимальных показателей в 36.9 и 34.1% при 2.7 ч⁻¹, в то время как на NZ5 и CBV-30 максимальное значение наблюдается при 5.3 и 13.4 ч⁻¹ соответственно. Примечательно, что CBV-30 сохраняет высокие значения выхода даже при повышенном WHSV (36.3% при 13.4 ч⁻¹ и 32.8% при 26.7 ч⁻¹), при этом концентрация аренов в составе жидких УВ достигает 80 мас.% (рис. 1а, б). Наибольшие количества аренов C₆₋₈ получены на образцах ИК-17 при пониженных

WHSV и CBV-30 при повышенных WHSV. Между тем, GaNZ5 проявляет наименьшую активность среди всех образцов и характеризуется наименьшим выходом низших аренов и одновременно высоким выходом аренов C_{9+} . Самый низкий выход аренов C_{9+} характерен для катализатора NZ5 (рис. 1в, г) [8].

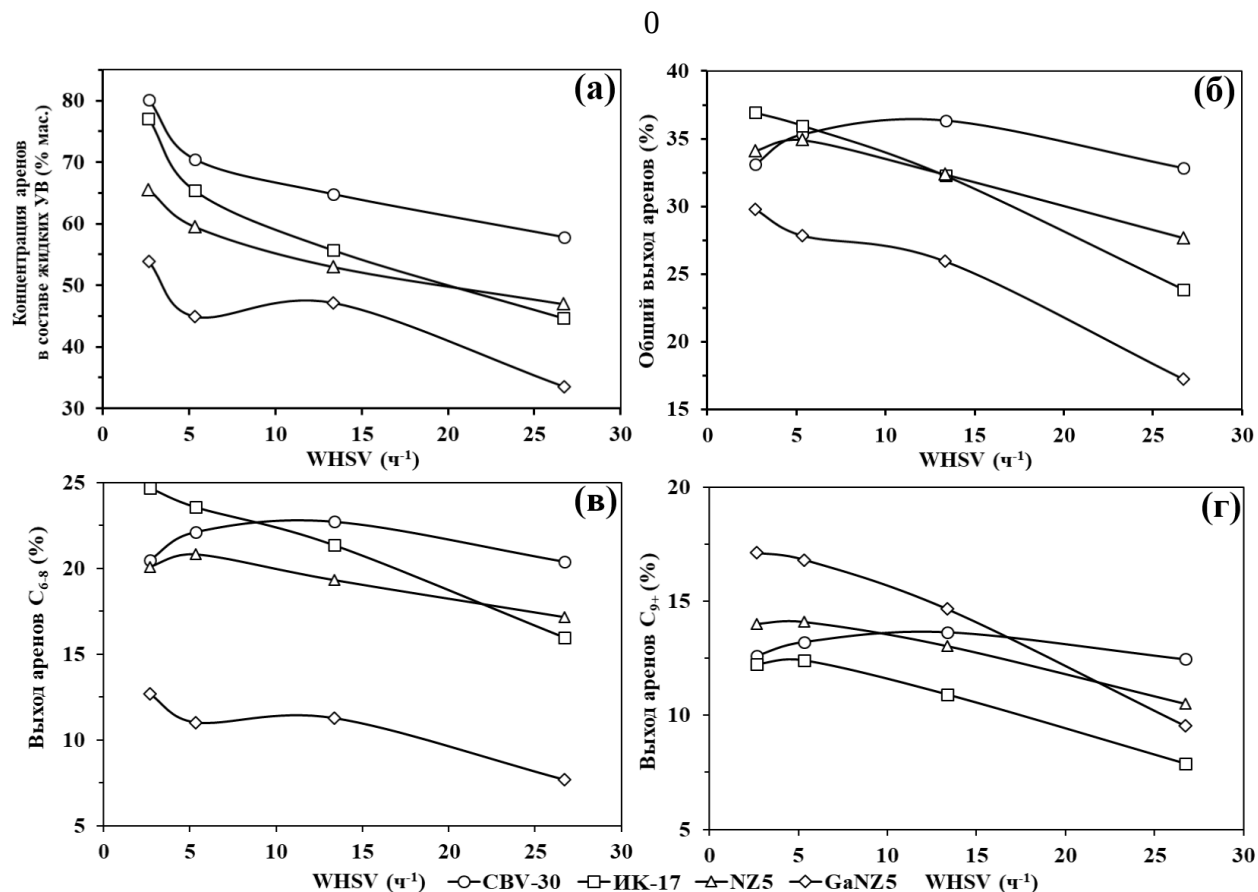


Рис. 1. Зависимость концентрации аренов в составе жидких УВ (а), общего выхода аренов (б), выхода аренов C_{6-8} (в) и C_{9+} (г) от WHSV на цеолитах (450°C, 3 МПа, $H_2/CO = 2$).

При 2.7 и 5.3 ч⁻¹ с увеличением концентрации БКЦ до 175 мкмоль·г⁻¹ выход аренов C_{6-8} возрастает, и дальнейшее повышение концентрации БКЦ приводит к снижению выхода аренов C_{6-8} . При 13.4 и 26.7 ч⁻¹ выход аренов C_{6-8} увеличивается на всем протяжении концентраций БКЦ (рис. 2а). Выход аренов C_{9+} увеличивается с ростом концентрации ЛКЦ в диапазоне 2.7—13.4 ч⁻¹ (рис. 2б). Более того, повышенная доля мезопор способствует усиленному протеканию реакций алкилирования аренов C_{6-8} , являющихся причиной нежелательного образования три- и тетраметилбензолов, последующая конденсация которых приводит к коксообразованию [8]. Это указывает на то, что для достижения максимального выхода низших аренов и обеспечения длительного срока службы катализатора следует поддерживать оптимальное

соотношение WHSV и концентрации БКЦ (рис. 2в). Последнее полностью согласуется с выводами, сделанными в работе [9].

Следовательно, улучшенные показатели ароматизации с желаемым распределением продуктов и превосходной стабильностью катализатора могут быть обеспечены за счет соответствующего баланса текстурных и кислотных свойств, подходящей силы и локального окружения кислотных центров, а также умеренного соотношения Б/Л.

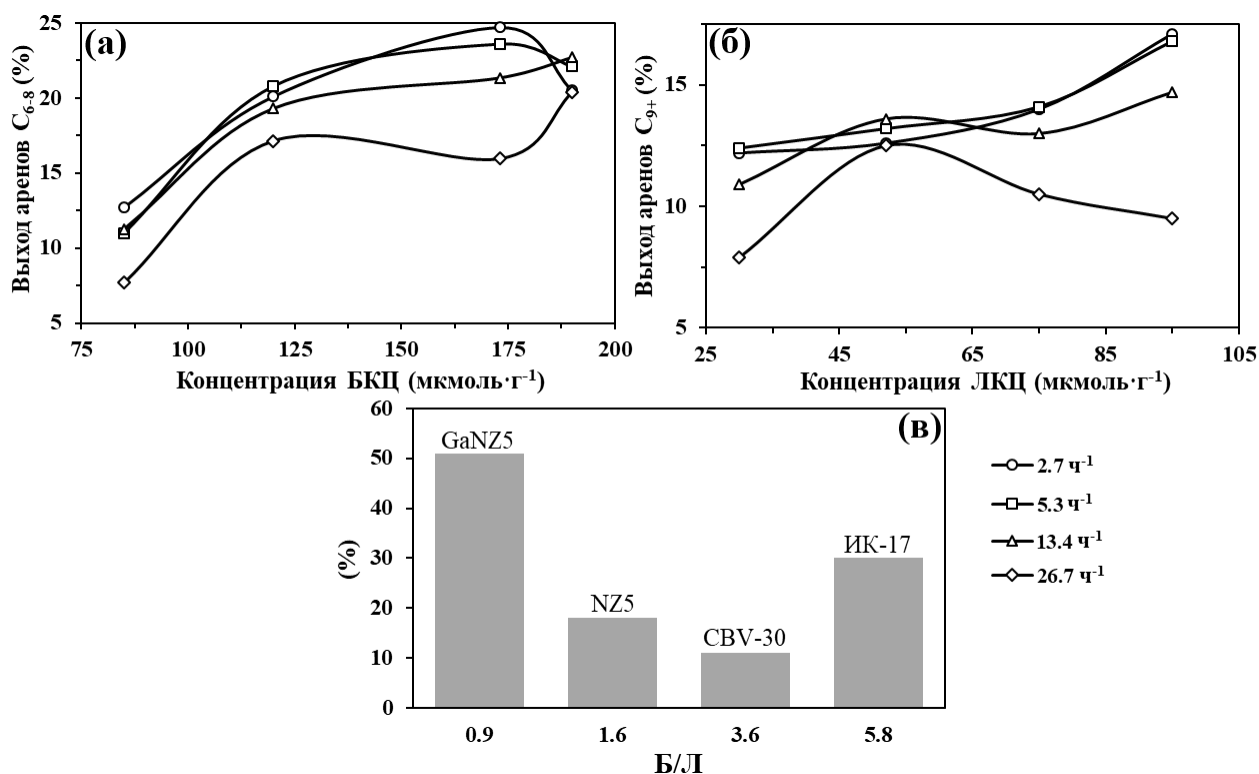


Рис. 2. Зависимость выхода ароматов C_{6-8} (а) от концентрации БКЦ, выхода ароматов C_{9+} от концентрации ЛКЦ (б) и относительной потери активности катализатора после 216 ч ароматизации ДМЭ ($\text{WHSV} = 1.3 \text{ ч}^{-1}$) от соотношения Б/Л (в) (450°C , 3 МПа, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$).

Работа выполнена в рамках ГосЗадания ИИХС РАН.

Литература

1. Makertihartha I.G.B.N., Asher N.J., Kadja G.T.M. A review on zeolite application for aromatic production from non-petroleum carbon-based resources // *Journal of Engineering and Technological Sciences*. 2023. Vol. 55. P. 131—142. DOI: [10.5614/j.eng.technol.sci.2023.55.2.3](https://doi.org/10.5614/j.eng.technol.sci.2023.55.2.3)
2. Makeeva D.A., Kulikov L.A., Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Afokin M.I., Knyazeva M.I. Production of aromatic hydrocarbons from syngas: principles, problems, and prospects // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020. V. 93. P. 933—953. DOI: [10.1134/S1070427220070010](https://doi.org/10.1134/S1070427220070010)

3. Giuliano A., Catizzone E., Freda C. process simulation and environmental aspects of dimethyl ether production from digestate-derived syngas // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2021 V. 18(2). 807. DOI: [10.3390/ijerph1802807](https://doi.org/10.3390/ijerph1802807)
4. Giuliano A., Catizzone E. Modelling and environmental aspects of direct or indirect dimethyl ether synthesis using digestate as feedstock // *Mathematical Modelling and Engineering Problems*. 2021. V. 8 P. 780—786. DOI: [10.18280/mmep.08514](https://doi.org/10.18280/mmep.08514)
5. Amoo C.C., Xing C., Tsubaki N., Sun J. Tandem reactions over zeolite-based catalysts in syngas conversion // *ACS Central Science*. 2022. V. 8(8). P. 1047—1062. DOI: [10.1021/acscentsci.2c00434](https://doi.org/10.1021/acscentsci.2c00434)
6. Li H., Wang L., Xiao F.-S. Importance of zeolite in multifunctional catalysis for syngas conversion // *Carbon Future*. 2024. V. 1(1). ID 9200003. DOI: [10.265999/CF.2023.9200003](https://doi.org/10.265999/CF.2023.9200003)
7. Su X., Wang G., Bai X., Wu W., Xiao L., Fang Y., Zhang J. Synthesis of nanosized HZSM-5 zeolites isomorphously substituted by gallium and their catalytic performance in the aromatization // *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 293. P. 365—375. DOI: [10.1016/j.cej.2016.02.088](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.088)
8. Golubev K.B., Kolesnichenko N.V. The role of Bronsted acidity in the dimethyl ether aromatization over ZSM-5 zeolites // *Chemistry an Asian Journal*. 2025. V. 20. N e202500330. DOI: [10.1002/asia.202500330](https://doi.org/10.1002/asia.202500330)
9. Wei J., Yao R., Ge Q., Xu D., Fang C., Zhang J., Xu S., Sun J. Precisely regulation Bronsted acid sites to promote the synthesis of light aromatics via CO₂ hydrogenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 283. ID 119648. DOI: [10.1016/j.apcatb.2020.119648](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119648)

**ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ И
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
КОНВЕРСИИ CO₂**

Макарян И.А.¹, Седов И.В.^{1,2}

**TECHNOLOGIES FOR THE PRODUCTION OF PETROCHEMICAL
PRODUCTS AND POLYMERIC MATERIALS BY METHODS OF CATALYTIC
CONVERSION OF CO₂**

¹*ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка*

²*Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
(НИУ ВШЭ), Москва*

E-mail: irenmak@icp.ac.ru

Выполнен всесторонний обзор, посвященный обобщению и сравнительному анализу литературных данных последних лет по исследованиям в области конверсии диоксида углерода в метанол, диметиловый эфир и углеводороды C₂₊, включая олефины, путем каталитического гидрирования. Показано, что основными путями достижения высокой активности и селективности таких процессов являются направленный дизайн катализаторов и подбор условий проведения процессов гидрирования, в том числе с использованием сверхкритического CO₂ и альтернативных традиционным физико-химических методик активации CO₂ (электрокатализ, фотокатализ).

Проведен сравнительный анализ исследований, посвященных разработке технологий каталитической сополимеризации CO₂ и эпоксидов для получения востребованных полимерных продуктов, включая поликарбонаты и полиуретаны. Использование CO₂ в качестве углеродсодержащего сырья с применением указанных технологий обеспечивает возможность получения рыночных продуктов с высокой добавленной стоимостью. Рассмотрены известные каталитические системы сополимеризации CO₂ и эпоксидов, а также принципы их функционирования, промышленного применения и перспективы дальнейшей коммерциализации. Приводятся сведения об известных мировых компаниях и их производственных мощностях по выпуску рассматриваемых полимерных материалов.

Также проведен анализ и сравнение литературных данных по известным подходам к определению ключевых критериев для проведения технико-экономической оценки перспективности инновационных технологий улавливания, хранения и утилизации CO₂, а также обзор положения на мировом рынке полимерной продукции на основе CO₂, как наиболее развитого в настоящее время и имеющего примеры коммерческих технологий.

**НОВЫЕ МЕТОДЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ CO₂
в C₁-C₂ КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ МЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ
(МИНИ-ОБЗОР)**

Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Голубев К.Б.

**NEW METHODS AND CATALYSTS FOR CO₂ CONVERSION
INTO C₁-C₂-CARBOXYLIC ACIDS AND THEIR METHYL ESTERS (MINI-
REVIEW)**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: ezhova@ips.ac.ru

Снижение выбросов CO₂, одного из основных «парниковых» газов, остается одной из ключевых задач современной промышленности, базирующейся на нефтяном и газовом сырье. Среди многочисленных способов производительной утилизации диоксида углерода, интенсивно разрабатываемых в последние годы, особое место занимают процессы, направленные на превращение CO₂ в вещества с низкой токсичностью и высокой биоразлагаемостью, каковыми, в частности, являются муравьиная и уксусная кислоты и их метиловые эфиры (метилформиат и метилацетат). В ближайшие годы ожидается значительный рост спроса на такие продукты на рынке в связи с наметившейся в мире тенденцией перехода к «зеленой» экономике.

Современное промышленное производство этих «зеленых» химических соединений основано на использовании монооксида углерода- токсичного вещества, получаемого переработкой природного газа. Замена же углеводородного сырья на диоксид углерода (альтернативный углеродный ресурс) позволяет исключить участие токсичного СО в технологических процессах, значительно повышая их экологичность, причем одновременно решая задачу производительной утилизации «парникового газа» CO₂.

В настоящее время химики разрабатывают разнообразные методы конверсии CO₂ в муравьиную кислоту (табл. 1). Большинство из них- это гетерогенно-каталитические процессы гидрирования диоксида углерода [1—4].

Для превращения CO₂ в метилформиат [5—7], уксусную кислоту [8, 9] и метилацетат [10, 11] также преимущественно используют гидрирование CO₂ на гетерогенных каталитических системах (табл. 2). Большинство предлагаемых методов предполагает участие метанола в синтезе перечисленных оксигенатов из CO₂ и H₂ [6—8, 11], что учитывает генетическую связь между этими соединениями, реализуемую при добавлении спирта в реакционную среду:

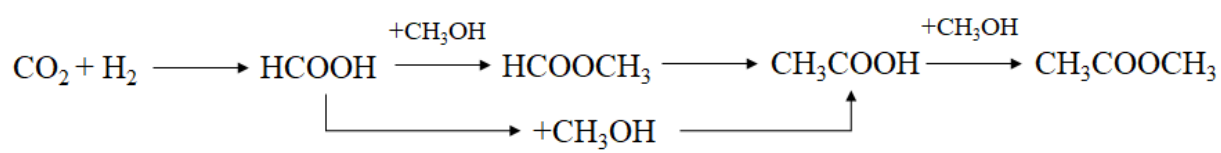


Таблица 1. Новые методы конверсии CO₂ в муравьиную кислоту [1-4].

Метод	Восстановитель	Условия реакции	Каталитические системы
Гидрирование CO ₂ на гетерогенных катализаторах в водных растворах аминов и неорганических оснований (KHCO ₃ , NaHCO ₃ , NaOH и др.)	H ₂	25—120°C, P= 0.1—13.0 МПа	Моно- и биметаллические гетерогенные системы: Ru, Pd, Pd-Ag, Pd-Mn, Pd-Co и др. на поверхности оксидов металлов, силикатов, углеродных носителей или иммобилизованные в матрицу пористого органического полимера
Гидрирование CO ₂ без добавления аминов в реакционную среду	H ₂	25—200°C, P= 3—8 МПа	Макрокомплексы Ir, Ru, Pd, Au, Fe и др. в матрице N и/или P-содержащих полимеров или иммобилизованные ионными жидкостями; системы на основе металлоорганических каркасов; Ru, Pd-Ag, Pd-Au, Pd-Mn, Pd-Ce, Ni, Mn, Mo др. металлы, нанесенные на поверхность N-модифицированного оксидного, силикатного или углеродного носителя; Rh, Ru на поверхности гидротальцита; безметалловые системы (с фрустрированными парными кислотно-основными центрами Льюиса)
Гидротермальный синтез (в присутствии аминов)	Al, Zn	200°C, 7.5 МПа	Pd/C
Взаимодействие CO ₂ с борогидридом натрия	NaBH ₄	25°C, 0.1 МПа	Ni-макрокомплексы (комплексы пинцетного типа, на основе P-N-содержащего полимера)
Окислительное дегидрирование пропана (с одновременным получением пропилена)	C ₃ H ₈	-	Алкоксид Ti@UiO-67
Взаимодействие CO ₂ с гидразином	N ₂ H ₄	-	Mn/ZrO ₂

Таблица 2. Новые методы конверсии CO₂ в метилформиат [5-7], уксусную кислоту [8, 9], метилацетат [10, 11].

Метод	Восстановитель	Условия реакции	Каталитические системы
Конверсия CO₂ в метилформиат (МФ)			
Гидрирование CO ₂ в метанол с его последующим неокислительным дегидрированием в МФ	H ₂	240—300°C, 0.1—0.2 МПа	Cu-SiO ₂ /MgO, Cu-Zn/SiO ₂ , Cu/H-β
Гидрирование CO ₂ в МФ в присутствии метанола	H ₂	120—280°C, 10-30 МПа	Au/ZrO ₂ , Ag/SiO ₂ , Ag/ZrO ₂ , Cu/MgO-ZrO ₂
Гидрирование CO ₂ в МФ в присутствии метанола и аминов	H ₂	160°C, 8—10 МПа	Ru, зафиксированный в матрице N и/или P-содержащих полимеров или в решетке цеолита
Гидрирование CO ₂ в МФ в присутствии аминов (без участия спирта)	H ₂	25°C, 7 МПа	Rh-комплекс, иммобилизованный P-содержащими олигомерами
Конверсия CO₂ в уксусную кислоту (УК)			
Гидрирование CO ₂ через образование метанола и его последующее гидрокарбоксилирование в УК	H ₂	180°C, 8 МПа	Карбонильные комплексы Rh, Rh-Ru/иодистый промотор (CH ₃ I, LiI)+имидазол
Гидрирование CO ₂ в присутствии метанола (через промежуточное образование муравьиной кислоты)	H ₂	150°C, 7 МПа	Fe/MIL-88B + LiI
Гидрирование CO ₂ в УК	H ₂	130—450°C, 3—6.5 МПа	NiO-C/Al ₂ O ₃ , Ni _x Zn _y O, K-Cu-Fe/ZnO-Al ₂ O ₃ , CeO ₂ +HZSM-5
Взаимодействие CO ₂ с метаном	CH ₄	150—350°C, 0.1 МПа	Pd/Mg-Al-LDH, NiO/Fe ₂ O ₃ , Al-ZrO ₂ /TiO ₂
Взаимодействие CO ₂ с другими источниками водорода (гидразин, H ₂ O, H ₂ O ₂)	N ₂ H ₄ , H ₂ O и др.	25—225°C, 0.1—1.5 МПа	Mn/ZrO ₂ , Fe ₃ O ₄ , Cu
Конверсия CO₂ в метилацетат (МА)			
Гидрирование CO ₂ в МА с участием метанола	H ₂	150°C, 0.1 МПа	Ru/Ti (нанотрубки) + CH ₃ I
Гидрирование CO ₂ в МА в режиме тандемного катализа (по методу типа OX-ZEO)	H ₂	300°C, 5 МПа	Cu-ZnO@SiO ₂ /FER (цеолит)

Однако более интересны «безметанольные» способы получения этих веществ гидрированием диоксида углерода [5, 9, 10]. В отсутствии метанола — вещества, обладающего выраженными токсичными свойствами, повышаются экологические показатели процесса, и, кроме того, снижается себестоимость продукта, так как исключаются технологические стадии получения спирта.

Каталитические системы для «безметанольного» прямого гидрирования CO₂ в метилформиат, уксусную кислоту и метилацетат в настоящее время разрабатываются сотрудниками ИНХС РАН [5, 12]. В частности, исследуется перспективность применения в таких процессах катализаторов на основе цеолитов.

Изучается также возможность применения цеолитных катализаторов в гидрировании CO₂ в муравьиную кислоту, а также при получении уксусной кислоты через HCOOH.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Park H., Park K., Lee U., Yoon S. Sustainable formate production via highly active CO₂ hydrogenation using porous organometallic polymer with Ru-PNP active sites // *ChemSusChem*. 2025. V. 18(5). P. e202402038. DOI: [10/1002/cssc.202402038](https://doi.org/10.1002/cssc.202402038)
2. Nuria M., Porcar R., Serrano J.L., Perez J.L., Lozano P., Girujano F.G., Garcia-Verdugo E. Pd-imidate@Sba-15: A multifunctional heterogeneous catalysts for the aqueous room temperature hydrogenation of CO₂ to formic acid // *ChemSusChem*. 2025. V. 18(1). P. e202401192. DOI: [10.1002/cssc.202401192](https://doi.org/10.1002/cssc.202401192)
3. Dabas Sh., Barik M., Rathour P., Biradar A.V., Subramanian S. Hydrogenation of CO₂ to formic acid over a non-precious metal-based polymeric catalyst // *Chemical Communications*. 2025. Vol. 61(20). P. 4022—4025. DOI: [10.1039/D4CC05888G](https://doi.org/10.1039/D4CC05888G)
4. Lee K.R., Masudi A., Park K., Ahn S., Jung K.-D. Rational design of mesoporous N-doped TiO₂ and ligand environment of Ru catalysts for CO₂ hydrogenation to formic acid // *Applied Catalysis B: Environment & Energy*. 2025. V. 376. ID. 125444. DOI: [10.1016/j.apcatb.125444](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.125444)
5. Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Golubev K.B., Maximov A.L. Rhodium complexes in the low-temperature CO₂ hydrogenation: A relationship between the organophosphorous ligand nature and process selectivity // *Applied Organometallic Chemistry*. 2025. V. 39(6). P. e70201. DOI: [10.1002/aoc.70201](https://doi.org/10.1002/aoc.70201)
6. Turnell-Ritson R.C., Frederiksen L.E.K., Romano-deGea J., Dommen B., Dridi D.S., Antonucci E., Wang X., Boureau V., Kong R.Y., Lancaster K.M., Dyson P.J. Single-site ruthenium catalyst on zeolite for CO₂ hydrogenation to methyl formate // *Science Advances*. 2025. V. 11(16). P. eadu2857. DOI: [10.1126/sciadv.adu2857](https://doi.org/10.1126/sciadv.adu2857)

7. Park H., Park K., Jung K.D., Yoon S. CO₂ hydrogenation into formate and methyl formate using Ru molecular catalysts supported on NNN pincer porous organic polymers // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2021. V. 8(7). P. 1727—1735. DOI: [10.1039/D0QI01123A](https://doi.org/10.1039/D0QI01123A)
8. Ahmad W., Koley P., Dwivedi S., Lakshman R., Shin Y.K., van Duin A.C.T., Shrotri A., Tanksale A. Aqueous phase conversion of CO₂ into acetic acid over thermally transformed MIL-88B catalyst // *Nature*. 2023. V. 14(1). P. 2821. DOI: [10.1038/s41467-023-38506-5](https://doi.org/10.1038/s41467-023-38506-5)
9. Sibi M.G., Verma D., Setiyadi H.C., Khan M.K., Karanwal N., Kwak S.K., Chung K.Y., Park J.-H., Han D., Nam K.-W., Kim J. Synthesis of monocarboxylic acids via direct CO₂ conversion over Ni-Zn-intermetallic catalysts // *ACS Catalysis*. 2021. V. 11(13). P. 8382—8398. DOI: [10.1021/acscatal.1c00747](https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00747)
10. Wang X., Jeong S.Y., Jung H.S., Bae J.W. Tandemly coupled CO₂ hydrogenation and carbonylation on SiO₂-encapsulated Cu-ZnO nanoparticles with Reierite zeolite toward selective synthesis of oxygenates // *Applied Catalysis B: Environmental & Energy*. 2024. V. 348. P. 123829. DOI: [10.1016/j.apcatb.2024.123829](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123829)
11. Cardenas-Gonzalez O.D., Santos-Lopez I.A., Handy B.E., Cano-Gomez J.J., Ojeda-Galvan H.J., Haro-Del Rio D.A., Bustos-Martinez D., Flores-Escamilla G.A. Hydrocarboxylation of methanol to methyl acetate using rhodium and ruthenium nanoparticles supported on titanate nanotubes as catalysts: infrared spectroscopy study // *Catalysis Science & Technology*. 2023. V. 13(3). P. 726—736. DOI: [10.1039/D2CY01396G](https://doi.org/10.1039/D2CY01396G)
12. Golubev K.B., Kolesnichenko N.V., Maximov A.L. Carbon dioxide hydrogenation combined with an oxidative methane carbonylation over CeO₂-HZSM-5 catalyst for acetic acid production // *Inorganic Chemistry Communications*. 2024. V. 159. ID 111697. DOI: [10.1016/j.inoche.2023.111697](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111697)

ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ CO₂ НА ZnO/Al₂O₃ И MoO₃/Al₂O₃
Самохин П.В., Кипнис М.А., Волнина Э.А., Магомедова М.В.
PARTICULARITIES OF HYDROGENATION OF CO₂ ON ZnO/Al₂O₃ AND
MoO₃/Al₂O₃

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: samokhin@ips.ac.ru

Реакция гидрирования CO₂ активно исследуется в последнее время в связи с ужесточением требований к выбросам углекислого газа в окружающую среду. Возможные направления преобразования CO₂ — восстановление до оксида углерода с образованием синтез-газа, метанола, диметилового эфира (ДМЭ), метана [1, 2].



Реакция (I), называемая обратной реакцией паровой конверсии CO или обратной реакцией водяного газа, может быть использована, как для получения CO, так и для получения (после отделения воды) синтез-газа [2, 3]. Переработка CO₂ до синтез-газа представляет интерес для синтеза метанола, синтеза Фишера-Тропша и для проведения tandemных реакций (комбинация синтеза метанола и углеводородов), продуктами которых являются соединения с C—C связью. Такие реакции проводятся на многофункциональных катализаторах при температурах до 400°C и давлении до 5 МПа [4, 5]. Известные метанольные катализаторы типа Cu/ZnO/Al₂O₃ [6, 7] для этих целей не подходят из-за низкой термической стабильности.

Оксиды металлов, например, ZnO, MoO₃ [8], поверхность которых содержит кислородные вакансии, способны активировать молекулы CO₂. Если активация происходит в присутствии восстанавливающего агента (например, водорода), конверсия CO₂ может привести к появлению ряда продуктов [8].

Для исследования готовили ZnO/Al₂O₃ пропиткой гранул Al₂O₃ раствором нитрата цинка из расчета нанесения 10 вес.% ZnO. Оксид цинка готовили методом осаждения из 6-водного нитрата цинка и карбоната натрия. Оксид цинка, как отдельная окристаллизованная фаза, отсутствует в исходных катализаторах.

Нанесенный оксид молибдена, MoO₃/Al₂O₃, готовили методом пропитки, используя парамолибдат аммония с расчетным содержанием оксида молибдена 8 и 15 вес.% (далее обозначены 8Мо и 15Мо). Механическую смесь 8% MoO₃ с Al₂O₃ готовили из парамолибдата аммония.

Введение оксида Мо в поры оксида алюминия приводит к уменьшению их объема и к росту их средних размеров (табл. 1). Оксид молибдена распределяется в порах оксида алюминия прежде всего, в мелких.

Таблица 1. Характеристики пористой структуры образцов

Образец	Удельная площадь поверхности, см ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм	Средний размер частиц, нм
γ-Al ₂ O ₃	172	0.65	15.3	34.9
8Mo	174	0.57	16.0	34.5
15Mo	157	0.53	17.0	38.2

Реакция (I) на оксидах металлов [9] протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса–ван Кревелена. При гидрировании CO₂ атомная пара металл-кислород активирует H₂ и далее восстанавливается, а CO₂ диссоциирует до CO на дефектах с уничтожением кислородной вакансии.

Согласно термодинамике, протекание реакции (I) не зависит от давления. Однако tandemные реакции осуществляют при повышенных давлениях. Поэтому в гидрировании CO₂ интерес представляет изучение влияния давления на поведение оксидов металлов и, в частности, оксида молибдена MoO₃, данные о каталитической активности которого в литературе отсутствуют.

Гидрирование CO₂ изучено в нагреве, 0.8—0.9 град/мин, от 300 до 400°C в токе сырьевой смеси 6 н.л/ч (об.%, 30.7 CO₂, 68 H₂, ост. N₂), при давлениях 1 и 5 МПа.

В поработавших молибденсодержащих катализаторах, по данным рентгенографии, содержание кристаллического MoO₂ незначительно. При гидрировании конверсия CO₂ растет с ростом температуры, как видно из рис. 1, и составляет 14.6% и 19.6%, при 404°C, 5 МПа, на катализаторах с содержанием оксида Mo 8 и 15 вес.% соответственно, навеска 0.5 г. Основные продукты отвечают обратной реакции паровой конверсии CO. Рост давления способствует протеканию реакции. При увеличении давления от 1 до 5 МПа содержание CO возрастает до двух раз.

Гидрирование CO₂ на ZnO/Al₂O₃, 1 г., изучено в нагреве, 1°C/мин, 6 н.л/ч, 5 МПа, в газе 31.3 об.% CO₂, 67.4 об.% H₂, ост. N₂. Выше 300°C существенными кислородсодержащими продуктами являются CO и H₂O, по реакции (I). Нагрев способствует образованию CO, но неблагоприятен для синтеза метанола. Содержание CO изменяется от ~0.9% при 300°C до ~9.5% при 401°C. Малое количество оксигенатов в продуктах, около 1 об.%, может быть объяснено ролью CO, образующегося из CO₂ или малой скоростью прямого синтеза метанола из CO₂ по реакции:



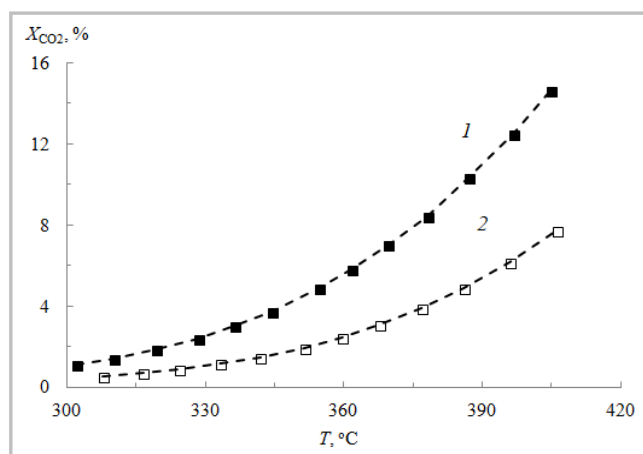


Рис. 1. Гидрирование CO₂ на 8% MoO₃/Al₂O₃ при давлении 5 (1) и 1 МПа (2).

В синтезе метанола из H₂/CO при 240°C активность катализатора незначительна. В гидрировании CO₂ (I) на ZnO/Al₂O₃ образующаяся в существенном количестве вода отрицательно влияет на дегидратацию образующегося метанола по реакции:



В гидрировании CO₂ до 400°C основным продуктом является СО.

В гидрировании CO₂ заметную активность проявляет носитель γ-Al₂O₃. На γ-Al₂O₃ конверсия также растет с повышением давления. В нашем случае, по-видимому, впервые наблюдается гидрирование CO₂ до СО на обработанном водородом γ-Al₂O₃.

Эксперименты подтвердили высокую дегидратирующую активность гамма-оксида алюминия, на котором получение ДМЭ из синтез-газа в tandemных реакциях предпочтительнее по сравнению с цеолитами, склонными к зауглероживанию.

В холостом эксперименте на пустом реакторе на его стенках протекает образование СО, увеличивающееся с давлением. Содержание метана, как и на оксиде алюминия, несущественно — около 0.01 об.% при 5 МПа, 400°C.

Оксид цинка (как нанесенный на Al₂O₃, так и осажденный) может быть использован при температурах выше 300°C в реакциях гидрировании обоих оксидов углерода: различие заключается в составе получаемых продуктов. В случае СО основным продуктом будет метанол, а в случае CO₂ — СО.

Повышение давления положительно влияет на конверсию CO₂ для всех изученных катализаторов. По нашему мнению, эффект связан с зависимостью от давления одной из элементарных стадий реакции, а именно взаимодействия CO₂ с кислородными вакансиями.

Результаты работы могут представлять интерес при разработке бифункциональных катализаторов tandemных реакций.

Перейти к синтезу метанола из CO_2 возможно, организовав двухстадийный процесс [2] с использованием молибденсодержащего катализатора. На первой стадии при давлении, близком к атмосферному, CO_2 гидрируется с образованием CO и воды. После удаления воды смесь CO , остаточного CO_2 и H_2 направляется на синтез метанола на медьсодержащих катализаторах.

Впервые полученные нами данные о каталитическом поведении MoO_3 в гидрировании CO_2 позволяют усовершенствовать последовательную схему синтеза метанола. Рост давления благоприятен для синтеза CO . Это позволяет поддерживать высокое давление в обоих реакторах. Отсутствие метанола в образующейся на первой стадии воде, снижает расходы на ее очистку.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-73-30046).

Литература

1. Leonzio G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation // *Journal CO₂ Utilization*. 2018. V. 27. P. 326—354. DOI: [10.1016/j.cou.2018.08.005](https://doi.org/10.1016/j.cou.2018.08.005)
2. Joo O.-S., Jung K.-D., Moon I., Rozovskii A.Ya., Lin G.I., Han S.-H., Uhm S.-J. Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction (the CAMERE process) // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1999. V. 38. P. 1808—1812. DOI: [10.1021/ie9806848](https://doi.org/10.1021/ie9806848)
3. Vibhatavata P., Borgard J.-M., Tabarant M., Bianchi D., Mansilla C. Chemical recycling of carbon dioxide emissions from a cement plant into dimethyl ether, a case study of an integrated process in France using a Reverse Water Gas Shift (RWGS) step // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. V. 38(5). P. 6397—6405. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2013.03.053](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.053)
4. Martín N., Cirujano F.G. Multifunctional heterogeneous catalysts for the tandem CO_2 hydrogenation-Fischer Tropsch synthesis of gasoline // *Journal of CO₂ Utilization*. 2022. V. 65. ID 102176. DOI: [10.1016/j.jcou.2022.102176](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102176)
5. Li Z., Wang J., Qu Y., Liu H., Tang C., Miao S., Feng Z., An H., Li C. Highly selective conversion of carbon dioxide to lower olefins // *ACS Catalysis*. 2017. V. 7(12). P. 8544—8548. DOI: [10.1021/acscatal.7b03251](https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03251)
6. Busca G. Heterogeneous catalytic materials. Solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behavior. Ch. 9. Elsevier B.V., 2014. 463 p.
7. Kunkes E., Behrens M. Methanol Chemistry / In: Chemical Energy Storage, Ed. Schlögl R. Berlin: De Gruyter Textbook, 2013. P. 413.
8. Etim U.J., Zhang C., Zhong Z. Impacts of the catalyst structures on CO_2 activation on catalyst surfaces // *Nanomaterials*. 2021. V. 11(12). P. 3265. DOI: [10.3390/nano11123265](https://doi.org/10.3390/nano11123265)

9. Zhu M., Tian P., Ford M.E., Chen J., Xu J., Han Y.-F., Wachs I.E. Nature of reactive oxygen intermediates on copper-promoted iron-chromium oxide catalysts during CO₂ activation // *ACS Catalysis*. 2020. V. 10(14). P. 7857—7863. DOI: [10.1021/acscatal.0c01311](https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01311)

**ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО
РАЗРЯДА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ ОКСИГЕНАТОВ**

Голубев О.В., Максимов А.Л.

**PARTIAL OXIDATION OF METHANE IN DIELECTRIC BARRIER
DISCHARGE PLASMA AS A STRATEGY TO LIQUID OXYGENATES
PRODUCTION**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: golubev@ips.ac.ru

Современный промышленный способ получения метанола из метана — это многостадийный процесс с участием синтез-газа как промежуточного продукта, причем процесс протекает в жестких условиях (температура на стадии получения синтез-газа из метана до 900°C, давление на стадии получения метанола из синтез-газа до 100 атм.), что обуславливает высокую стоимость затрат на оборудование и операционных затрат. Это указывает на необходимость разработки альтернативных способов прямого получения метанола из метана в мягких условиях.

Прямая конверсия метана в метанол с использованием низкотемпературной плазмы — относительно новое и перспективное направление активации молекул метана при комнатной температуре и атмосферном давлении [1]. При возникновении электрического разряда в газе происходит образование активных частиц: высокоэнергетических электронов, ионов и радикалов, что приводит к диссоциации молекул, рекомбинации частиц и образованию новых молекул. В результате этого процесса из метана в присутствии окислителя возможно получать в одну стадию смесь синтез-газа, метанола, формальдегида, муравьиной кислоты и других соединений. Введение гетерогенного катализатора в область разряда позволяет повысить селективность по целевым продуктам [2, 3].

В данной работе исследовали влияние носителя Cu-содержащего катализатора на конверсию и селективность по продуктам в реакции плазменно-каталитического парциального окисления метана. Исследовали также влияние окислителя (кислород/воздух) на селективность по образующимся продуктам.

Установлено, что наиболее высокая конверсия CH_4 наблюдалась при использовании воздуха в качестве окислителя, что связано с присутствием N_2 в воздухе и изменением характеристик разряда. Показано, что при повышении концентрации CH_4 в смеси, повышается доля C_2H_6 и C_2H_2 в газообразных продуктах и снижается выход CO и CO_2 . Среди основных жидких продуктов реакции были определены метанол, этанол, а также ацетон. В присутствии CuSi-1 (как катализатора с большим количеством кислотных центров) было получено несколько большее количество этанола и ацетона по

сравнению с менее кислотными образцами CuSi-2 и CuSi-3, что согласуется с данными литературы. Выход жидких продуктов отрицательно коррелировал с выходом газообразных продуктов. Так, в присутствии образца CuSi-2 был достигнут самый высокий выход газообразных продуктов и самый низкий выход жидких продуктов. Это наблюдение было, предположительно, связано с наибольшей площадью поверхности образца CuSi-2 (234 м²/г) среди других катализаторов, что могло привести к повышенной адсорбции реагирующих частиц и дальнейшему переокислению CH₃OH до CO и CO₂, что, очевидно, является нежелательным путем реакции в процессе превращения метана в метанол.

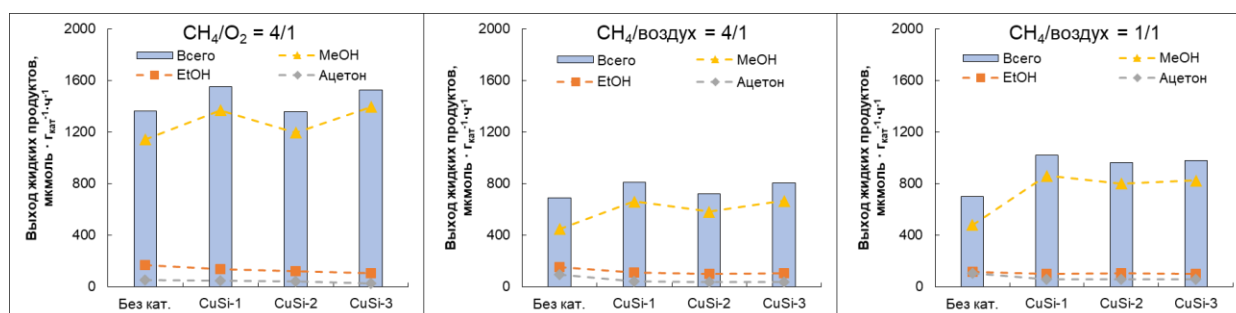


Рис. 1. Распределение жидких продуктов и общее количество оксигенатов в пробе после 90 минут реакции. MeOH = метанол, EtOH = этанол.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 24-79-00288).

Литература

1. Chawdhury P., Kumar D., Subrahmanyam C. NTP reactor for a single stage methane conversion to methanol: Influence of catalyst addition and effect of promoters // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 372. P.638—647. DOI: [10.1016/j.cej.2019.04.172](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.172)
2. Lv H., Liu X., Hao Y., Yi Y. Coupling of dielectric barrier discharge and Cu-S-1 catalyst for direct oxidation of methane to methanol // *Plasma Chemical Plasma Process*. 2023. V. 43. P. 1963—1978. DOI: [10.1007/s11090-023-10333-y](https://doi.org/10.1007/s11090-023-10333-y)
3. Chawdhury P., Wang Y., Ray D., Mathieu S., Wang N., Harding J., Bin F., Tu X., Subrahmanyam C. A promising plasma-catalytic approach towards single-step methane conversion to oxygenates at room temperature // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 284. ID. 119735. DOI: [10.1016/j.apcatb.2020.119735](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119735)

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ CO₂**

Смирнова Е.М., Екименков Д.В., Демихова Н.Р.

**NANOSTRUCTURED CATALYSTS FOR OXIDATIVE DEHYDROGENATION
OF PROPANE IN THE PRESENCE OF CO₂**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: smirnova.e@gubkin.ru

Пропилен — ключевой компонент современной нефтехимической промышленности, используемый для производства различных ценных продуктов, таких как мономеры и полимеры. Прямое дегидрирование пропана для получения пропилена требует высоких температур и энергетических затрат, а также приводит к нежелательным реакциям крекинга и быстрой дезактивации катализатора. Окислительное дегидрирование пропана с использованием молекулярного кислорода является более эффективным и менее энергозатратным процессом. Однако этот процесс имеет свои проблемы, связанные с воспламеняемостью смеси, необходимостью отвода тепла и глубоким окислением, что снижает селективность процесса. Использование углекислого газа (CO₂) в качестве мягкого и безопасного окислителя может решить эти проблемы и обеспечить утилизацию диоксида углерода [1].

Мезопористый материал МСМ-41, характеризующийся упорядоченной структурой и высокой площадью поверхности, является одним из самых распространенных кремнеземов, применяемых в качестве носителя для катализаторов. Однако термомеханические характеристики МСМ-41 относительно невысоки. Галлуазит — это природный неорганический минерал, который имеет структуру скрученных пластин каолина. Нанокompозит, полученный при совместном синтезе МСМ-41 и галлуазитных нанотрубок, обладает высокой механической прочностью и термической стабильностью, что позволяет использовать его в качестве носителя для катализаторов окислительного дегидрирования пропана [2].

В ходе работы были синтезированы композиты на основе МСМ-41 и ГНТ, в которых кремнезем расположен снаружи и внутри нанотрубок галлуазита. Приготовлены катализаторы окислительного дегидрирования пропана, где в качестве основного активного компонента был выбран Cr и Pt-Sn. Физико-химические характеристики всех катализаторов были изучены с помощью методов термопрограммируемого восстановления водородом, низкотемпературной адсорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии. Удельная площадь поверхности всех катализаторов составила более 550 м²/г.

Каталитические испытания проводились в диапазоне температур 550—700°C, мольном соотношении CO₂: пропан = (1—5):1 и газовой скорости подачи сырья 1800—3600 ч⁻¹. Кроме пропилена, наблюдается образование этана, этилена и метана. Исходя из результатов конверсия пропана постепенно снижается, что связано с образованием кокса на поверхности катализатора. Регенерация проводилась при 650°C в токе воздуха в течение часа после каждой серии испытаний. Были выявлены оптимальные условия для проведения исследования ОДП — температура 650°C и GHSV 1800 ч⁻¹ (селективность по пропилену 52% при конверсии пропана 49%). Увеличение скорости подачи сырья приводит к снижению активности катализаторов ввиду уменьшения времени их контакта с сырьем, а также к росту образования углеродистых отложений.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 25-73-00272).

Литература

1. Li G., Liu C., Cui X., Yang Y., Shi F. Oxidative dehydrogenation of light alkanes with carbon dioxide // *Green Chemistry*. 2021. V. 23(2). P. 689—707. DOI: [10.1039/D0GC03705B](https://doi.org/10.1039/D0GC03705B)
2. Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Vinokurov V., Ivanov E., Glotov A. Manganese and cobalt doped hierarchical mesoporous halloysite-based catalysts for selective oxidation of *p*-xylene to terephthalic acid // *Catalysts*. 2020. V. 10(1). P. 1—15. DOI: [10.3390/CATAL10010007](https://doi.org/10.3390/CATAL10010007)

ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ И ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Близнецов И.В., Иванцов М.И.

HYDROGENATION OF CARBON DIOXIDE OVER METAL-CARBON IRON AND IRON-COBALT CATALYSTS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: bliznetzov.ivan2004@yandex.ru

Проблема роста концентрации углекислого газа в атмосфере приобретает все большую актуальность, достигнув в 2024 году рекордного уровня в 425 ppm. На долю CO₂ приходится около 70% от общего объема парниковых выбросов и сейчас активно разрабатываются технологии улавливания и переработки углекислого газа. Среди них выделяют два основных направления: CCS (Carbon Capture Storage) и CCU (Carbon Capture Utilization). Особый интерес представляет метод CCU, позволяющий не только сокращать выбросы, но и преобразовывать CO₂ в ценные нефтехимические соединения [1]. Российская Федерация присоединилась к глобальной климатической повестке, объявив о планах достичь углеродной нейтральности к 2060 году [2].

Переработка углекислого газа является сложной задачей, связанная с высокой стабильностью молекулы, требующей значительных энергозатрат, высокоэффективных и стабильных каталитических систем [3]. В этом контексте особое значение приобретает синтез катализаторов, способных активно преобразовывать CO₂ в ценные продукты.

Гидрирование является эффективным способом переработки углекислого газа и перспективным направлением является разработка композитных каталитических систем на основе полимерных материалов, которые по сравнению с традиционными катализаторами на оксидных носителях демонстрируют более высокую активность, меньшее взаимодействие между носителем и активной металлической фазой, высокую селективность и стабильность в условиях высокотемпературных процессов, а также возможность использования без предварительной стадии активации [4].

Целью работы является разработка эффективных композитных каталитических систем на основе ПВС и нитрата железа, включая биметаллические (Fe/Co) и промотированные калием катализаторы, синтезированные методом органических матриц, исследование их каталитической активности, морфологии, структуры и свойств синтезированных катализаторов комплексом физико-химических методов анализа.

На первой стадии приготовления катализатора получали совместный водный раствор соли активного металла (Fe или Fe/Co), при этом количество активного металла составляло 20% от массы полимера (ПВС), с добавлением 2% промотирующего

компонента. После полного растворения и выдерживания в течение суток, полученный раствор высушивали до постоянной массы, а затем образовавшуюся плёнку измельчали. Термическую обработку проводили в токе инертного газа (Ar) в три этапа 60°C — 1 ч, 100°C — 1 ч и при температуре 350°C в течение 3 ч. Для сравнения был приготовлен катализатор на основе активированного угля марки БАУ-А методом пропитки растворами солей Fe/Co с добавлением прекурсора промотирующей добавки (KNO₃) по влагеёмкости.

Методом ИК-Фурье спектроскопии исследовали изменения структуры поливинилового спирта (ПВС) и образование новых химических связей, происходящих в процессе термической обработки прекурсора катализатора. Выявлено, что структура полимера претерпевает глубокую деструкцию. Появляются четкие полосы поглощения, соответствующие линейно-сопряженным связям и полисопряженным ароматическим фрагментам, на ряду с этим отмечается наличие полос поглощения, соответствующие эфирным связям C—O—C и =C—O—C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов катализаторов показал, что в результате термической обработки происходит формирование активной в реакции обратного водяного газа восстановленной каталитической фазы Fe₃O₄ — магнетит. В случае Fe-Co-содержащих катализаторов дополнительно наблюдаются рефлексы, соответствующие фазам CoO и (CoFe₂)O₄, данный факт может свидетельствовать о возможном получении систем, которые активны без стадии предварительной активации. После каталитических испытаний во всех образцах методом РФА был обнаружен карбид Хегга, являющийся активной фазой в процессе гидрирования монооксида углерода в углеводороды.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что поверхность катализатора неоднородна с чешуйчато-слоистой структурой. А на некоторых микрофотографиях образцов катализаторов отчётливо видно равномерное распределение частиц металлов в порах углеродной матрицы.

Каталитические свойства образцов изучали в проточном реакторе с фиксированным слоем катализатора в диапазоне температур 260—380°C с шагом 20°C и выдержкой в изотермическом режиме в течение 8 часов, давлении 2,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹, мольном отношении CO₂:H₂ = 1:3, в конце каждого изотермического режима осуществляли отбор проб газа и жидкости на анализ. Предварительную активацию монооксидом углерода проводили при 400°C, давлении 2.0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹ в течение 12 ч.

Установлено, что введение второго активного металла (Co) в состав катализатора приводит к увеличению конверсии CO_2 с 7% до 23% на начальной температуре (260°C), максимальную конверсию CO_2 (65%) демонстрирует биметаллический катализатор, промотированный калием на основе ПВС, остальные образцы на основе полимера достигают максимальной степени превращения CO_2 50—52% (рис. 1).

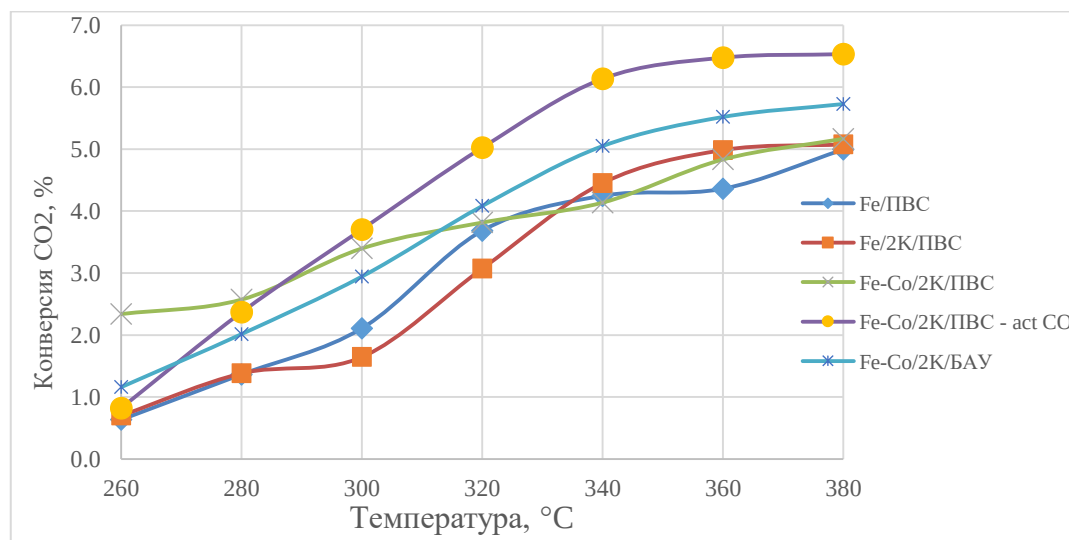


Рис. 1. Зависимость конверсии CO_2 от температуры.

Промотирование калием существенно повышает выход целевых тяжелых углеводородов C_{5+} (до 18 г/м^3) по сравнению с непромотированными аналогами (7 г/м^3) (рис. 2), одновременно снижая образование метана.

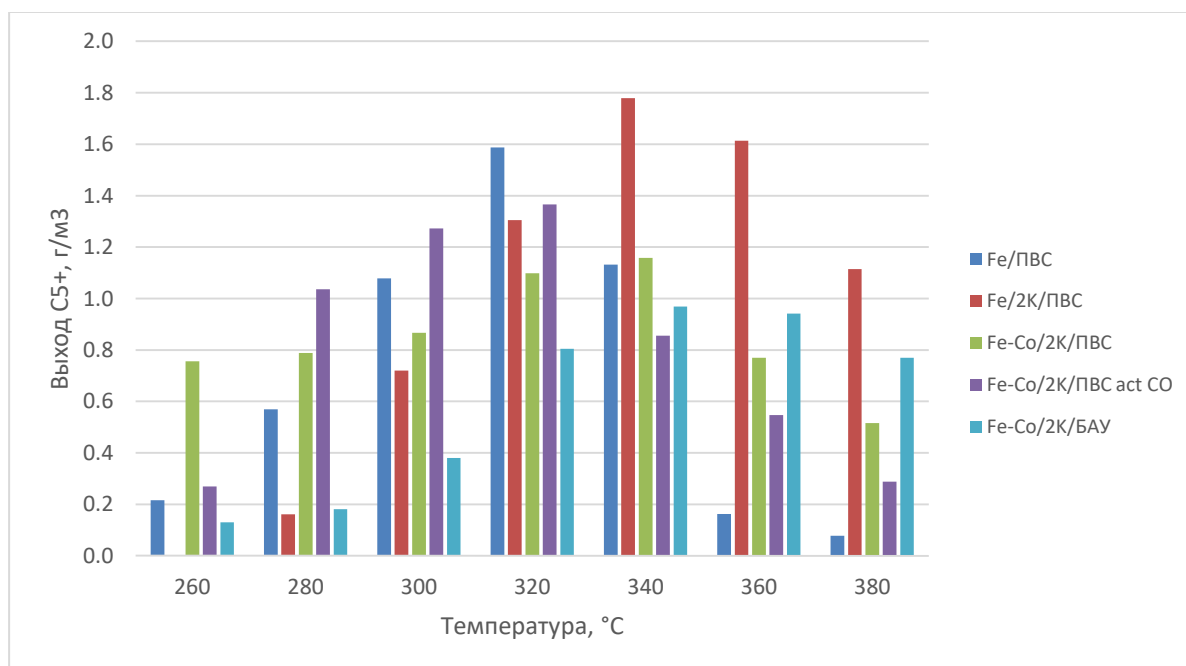


Рис. 2. Гистограмма зависимости выхода C_{5+} от температуры на исследованных катализаторах.

Катализатор на носителе БАУ, продемонстрировал небольшой выход по углеводородам C_{5+} (10 г/м^3) (рис. 2) и значительный по метану, что подтверждает перспективность использования композитных катализаторов, полученных на полимерной основе (ПВС) для целенаправленного синтеза тяжелых углеводородов из CO_2 .

Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейшей оптимизации как состава композитных каталитических систем, так и условий синтеза, для повышения эффективности конверсии CO_2 .

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Литература

1. Салаватов Т.Ш., Байрамова А.К., Воробьев К.А. Использование диоксида углерода в качестве химического сырья // *Вестник евразийской науки*. 2021. Т. 13(2). С. 2.
2. Правительство Российской Федерации. Распоряжение от 29 октября 2021 г. № 3052-р «Об утверждении Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года» [Электронный ресурс] // Официальный интернет-портал правовой информации. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202111020037> (дата обращения: 13.05.2025).
3. Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожицкая А.В., Чудакова М.В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т. 92(3). С. 289—327. DOI: [10.31857/S0028242122030017](https://doi.org/10.31857/S0028242122030017)
4. Dement'ev, K. I., Dementeva, O. S., Ivantsov, M. I., Kulikova, M. V., Magomedova, M. V., Maximov, A. L., Chudakova, M. V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // *Petroleum Chemistry*. 2022. Т. 62(5). С. 445—474. DOI: [10.1134/s0965544122050012](https://doi.org/10.1134/s0965544122050012)

**ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ СО И Н₂ НА ПОКАЗАТЕЛИ
СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ НАНОДИСПЕРСНОГО Fe-
СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА**

Борисов А.В., Морозова Я.В., Куликова М.В.

**EFFECT OF PARTIAL PRESSURE OF CO AND H₂ ON FISHER–TROPSH
SYNTHESIS IN THE PRESENCE OF A NANODISPERSE
Fe-CONTAINING CATALYST**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: borisovav@ips.ac.ru

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) является перспективным процессом получения компонентов синтетического топлива и ценных химических продуктов из альтернативного сырья [1]. Для проведения СФТ используются реакторы различных типов: со стационарным слоем, с псевдоожиженным слоем, а также трехфазные сларри-реакторы [2]. Важнейшим преимуществом сларри-реакторов являются отличные характеристики массо-теплопередачи [3]. Промышленный реактор синтеза Фишера–Тропша такого типа представляет собой колонну со свободным барботажом газа, однако, в лабораторном масштабе используются также реактора емкостного типа с механическим перемешиванием барботируемой суспензии [4–5].

Последние годы характеризуются значительным ростом исследований СФТ с применением наноразмерных катализаторов в форме суспензий-коллоидов в трехфазном барботажном процессе [6]. СФТ в таких условиях характеризуется заметным ростом конверсии СО, однако закономерности работы сларри-реакторов с использованием наноразмерных катализаторов мало изучены.

Цель работы — исследование влияния парциального давления компонентов синтез-газа на синтез Фишера–Тропша в присутствии нанодисперсного Fe-содержащего катализатора.

Наноразмерный Fe-содержащий катализатор был испытан в синтезе Фишера–Тропша при разных парциальных давлениях монооксида углерода и водорода в сларри-реакторе емкостного типа с мешалкой. Катализатор для синтеза Фишера–Тропша готовили термическим разложением раствора нитрата железа при 280°C при перемешивании в токе инертного газа в дисперсионной среде, в качестве которой использовали расплавленный нефтяной парафин П-2.

При исследовании влияния парциального давления СО на активность катализатора и состав продуктов реакции СФТ в сларри-реакторе емкостного типа на наноразмерном железном катализаторе было установлено, что с понижением данного параметра конверсия СО возрастала за счет снижения карбонизации поверхности

катализатора, что приводило к повышению образования метана и снижению выхода углеводородов C_{5+} (рис. 1).

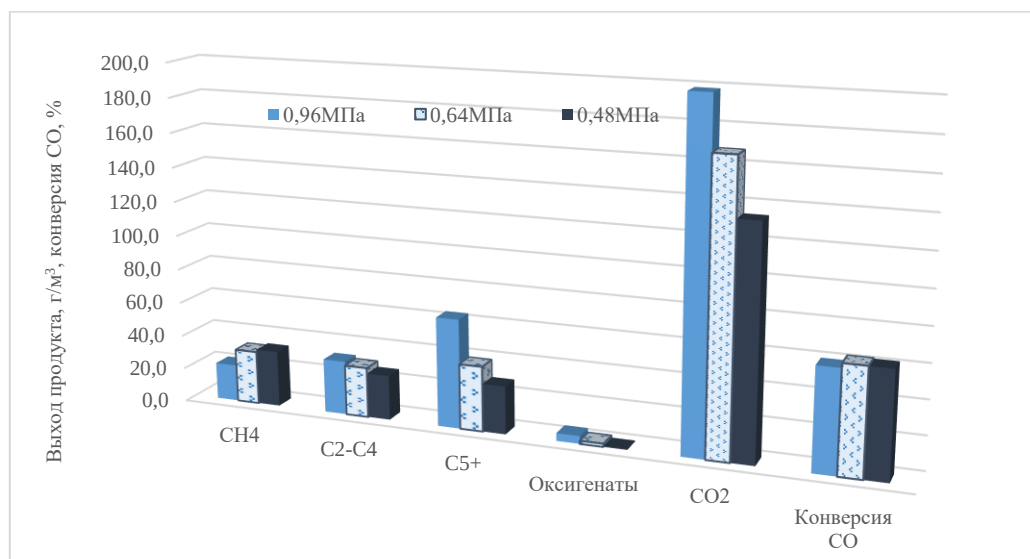


Рис. 1. Зависимость показателей СФТ от парциального давления СО при $T=300^{\circ}\text{C}$ в присутствии наноразмерной дисперсии.

При исследовании влияния парциального давления водорода на активность и состав продуктов реакции СФТ в сларри-реакторе емкостного типа на наноразмерном железном катализаторе было установлено, что с повышением данного параметра конверсия СО возрастала за счет интенсификации реакций гидрирования (рис. 2). При этом выход газообразных углеводородов CH_4 и $\text{C}_2\text{-C}_4$ увеличивался, а выход углеводородов C_{5+} снижался.

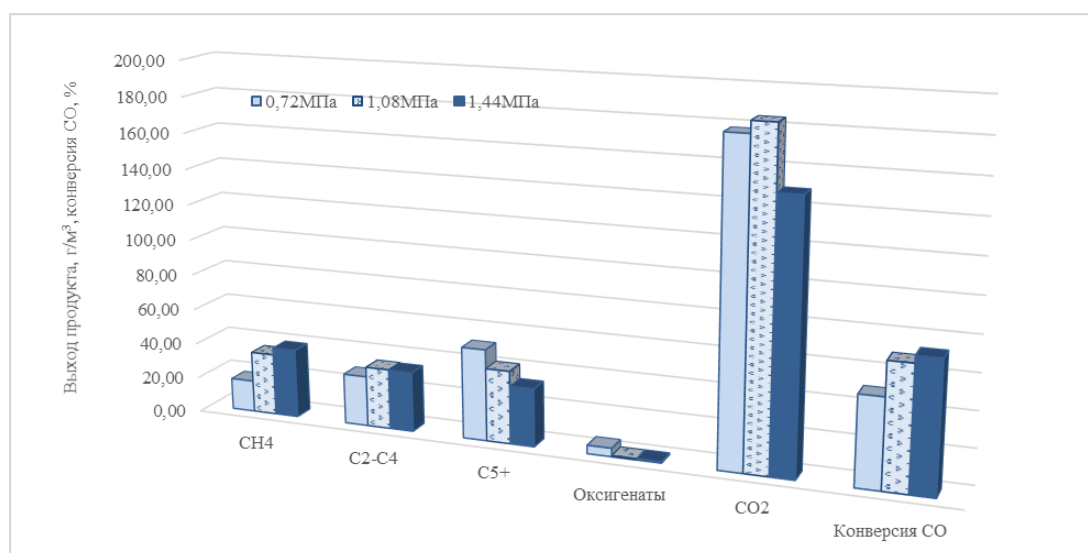


Рис. 2. Зависимость показателей СФТ от парциального давления H_2 при $T=300^{\circ}\text{C}$ в присутствии наноразмерной дисперсии.

Во всем изученном диапазоне парциальных давлений CO и H₂ на железном наноразмерном катализаторе образовывались насыщенные углеводороды (более 80 мас.%). Как снижение парциального давления CO, так и повышение парциального давления водорода приводило к росту доли алканов и уменьшению содержания непредельных углеводородов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН за 2025 г, тема № 6: «Создание, развитие и усовершенствование технологических основ процессов переработки углеродсодержащего сырья для получения новых материалов и продуктов с высокой добавленной стоимостью».

Литература

1. Paykani A., Chehrmonavari H., Tsolakis A., Alger T., Northrop W.F., Reitz R.D. Synthesis gas as a fuel for internal combustion engines in transportation // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2022. V. 90. ID 100995. DOI: [10.1016/j.pecs.2022.100995](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.100995)
2. Martinelli M., Gnanamani M.K., LeViness S., Jacobs G., Shafer W.D. An overview of Fischer-Tropsch synthesis: XtL processes, catalysts and reactors // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 608. ID 117740. DOI: [10.1016/j.apcata.2020.117740](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117740)
3. Kulikova M.V. The new Fischer-Tropsch process over ultrafine // *Catalysis Today*. 2019. V. 348. P. 89—94. DOI: [10.106/j.cattod.2019.09.036](https://doi.org/10.106/j.cattod.2019.09.036)
4. Dry M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950—2000 // *Catalysis Today*. 2002. V. 71. P. 227—241. DOI: [10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)
5. Davis B.H. Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. 2002. V. 71. P. 249—300.
6. Куликова М.В., Хаджиев С.Н. Наноразмерные металлсодержащие дисперсии как катализаторы синтеза Фишера-Тропша в трехфазных сларри-реакторах // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 796-799.

**СЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
C₁₉₊ НА Co-Al₂O₃/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОБАЛЬТА**

Чемес А.А., Загородских М.С., Яковенко Р.Е.

**SELECTIVE SYNTHESIS OF LONG-CHAIN C₁₉₊ HYDROCARBONS ON Co-
Al₂O₃/SiO₂ CATALYSTS: INFLUENCE OF COBALT REDUCTION METHODS**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, Новочеркасск*

E-mail: nastaukuc1@mail.ru

Основным процессом современного производства, направленного на получение синтетических углеводородов по технологии GTL (Gas-to-liquid), является синтез Фишера-Тропша. В производственной практике для получения длинноцепочечных парафинов (C₁₉–C₁₀₀ с прямой цепью) отдается предпочтение кобальтовым катализаторам в связи с высокой активностью и селективностью, в сравнении с железными катализаторами. При этом они практически не проявляют активность к реакции сдвига водяного газа (WGSR). Ключевым фактором в повышении эксплуатационных свойств катализатора является его предварительная обработка. Известно [1], что в зависимости от выбранного способа активации кобальтовых катализаторов происходит формирование активной фазы и дисперсности металла. Микроструктура металлической фазы (гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованной (ГПУ) модификации) тесно связана с активностью катализатора и селективностью по длинноцепочечным углеводородам [2]. Среди новых разработок в области технологии предварительной обработки кобальтовых катализаторов отмечается циклические процедуры восстановление-карбидизация-восстановление (RCR) и восстановление-окисление-восстановление (ROR) [3, 4].

Цель настоящей работы — исследовать влияние предварительной обработки кобальтовых катализаторов на активность и селективность по длинноцепочечным углеводородам C₁₉₊.

В ЮРГПУ(НПИ) разработан кобальтальюмосиликагелевый катализатор синтеза углеводородов из CO и H₂ с повышенной селективностью по длинноцепочечным углеводородам. Катализатор готовили методом пропитки носителя водным раствором нитрата кобальта и нитрата алюминия, как указано в работе [5]. Для восстановления активного компонента по традиционной методике (далее R), подготовленный образец восстанавливали в токе водорода при ОСГ 1000 ч⁻¹, давлении 0.1 МПа, температуре 400°C в течение 1 ч. Активацию катализатора методом ROR выполняли в три стадии: 1 стадия — аналогична, как для R; 2 стадия — обработка восстановленного катализатора

воздухом при давлении 1.0 МПа, ОСГ = 400 ч⁻¹, температуре 250°С в течение 8 ч; 3 стадия — восстановлением водородом в течение 1 ч при ОСГ 1000 ч⁻¹, 0.1 МПа, 400°С. Катализатор, обозначенный RCR, на первой и третьей стадиях восстанавливали аналогично ROR, а на второй выполняли обработку в течении 14 ч монооксидом углерода при ОСГ 400 ч⁻¹, 2.0 МПа, 250°С.

Катализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФА с использованием синхротронного излучения, ПЭМ, ТПВ Н₂ и др.). Оценку каталитической активности осуществляли в проточном режиме со стационарным слоем катализатора при Р = 2.0 МПа, Т = 215 и 225°С, ОСГ = 1000 ч⁻¹, соотношение Н₂/СО=2.

Средний размер частиц Со⁰ для катализаторов RCR и ROR до синтеза находится в пределах 8.4—8.7 нм, после синтеза отмечается увеличение кристаллитов Со⁰ до 9.7 и 11.4 нм соответственно. Традиционная методика активации катализатора R способствует формированию более крупных частиц Со⁰, находящихся в пределах 11.5±0.2 нм (до синтеза).

В таблице 1 приведены результаты сравнительных исследований основных показателей катализаторов синтеза углеводородов, восстановленных разными способами.

Таблица 1. Показатели процесса синтеза углеводородов.

Метод	t, °С	Степень превращения СО, %	Селективность, %					Производительность по углеводородам, кг/(м ³ _{кат.} ·ч)	
			СН ₄	С ₂ -С ₄	С ₅ +	С ₁₉ +	СО ₂	С ₅ +	С ₁₉ +
R	215	56.0	11.0	8.6	79.5	27.5	0.9	103.4	35.8
	225	76.4	19.6	9.9	68.8	20.5	1.8	113.6	33.9
ROR	215	66.3	17.1	5.9	76.1	34.9	0.9	105.5	48.3
	225	76.0	18.0	5.8	74.5	34.3	1.7	123.6	56.9
RCR	215	67.3	21.2	8.7	69.0	24.2	1.1	99.2	34.8
	225	80.7	20.4	5.9	71.8	25.6	1.9	125.9	44.9

С увеличением температуры синтеза для катализатора, активация которого осуществлялась по традиционной методике, селективность по углеводородам С₅+, в частности, по С₁₉+, ожидаемо снизилась на 7%. При этом повышение синтеза до 225°С хоть и увеличивает производительность по углеводородам С₅+ на 10.2 кг/(м³_{кат.}·ч), однако приводит к уменьшению производительность по углеводородам С₁₉+ на 1,9 кг/(м³_{кат.}·ч). Для катализаторов ROR и RCR отмечается обратный эффект: с увеличением температуры значительно возрастает производительность по углеводородам С₅+ и С₁₉+. Наилучшие результаты по селективности (34.3%) и производительность (56,9

кг/(м³_{кат.}·ч)) по углеводородам C₁₉₊ отмечаются для катализатора, с предварительной обработкой ROR, в котором металлический кобальт кристаллизуется в ГЦК-структуру.

Таким образом, для селективного синтеза длинноцепочечных углеводородов C₁₉₊ является наиболее предпочтительным метод активации катализатора ROR, так как он способствует увеличению селективности и производительность по углеводородам C₁₉₊.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 23-73-10108

Литература

1. Shiba N. C., Yao Y., Liu X., Hildebrandt D. Recent development in catalyst pretreatment technologies for cobalt based Fisher-Tropsch synthesis // *Reviews in Chemical Engineering*. 2022. V. 38(5). P. 503—538. DOI: [10.1515/revce-2020-0023](https://doi.org/10.1515/revce-2020-0023)
2. Fu T., Li Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch synthesis // *Chemical Engineering Science*. 2015. V. 135. P. 3—20. DOI: [10.1016/s0009-2509\(15\)00560-6](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(15)00560-6)
3. Kwak G., Kim D.E., Kim Y.T., Park H.G., Kang S.C., Ha K.S., Jun K.W. and Lee Y.J. Enhanced catalytic activity of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis via carburization and hydrogenation and its application for regeneration // *Catalysis Science & Technology*. 2016. V. 6. P. 4594—4600. DOI: [10.1039/C5CY01399B](https://doi.org/10.1039/C5CY01399B)
4. Mejía C.H., Van Deelen T.W., De Jong K.P. Activity enhancement of cobalt catalysts by tuning metal-support interactions // *Nature Communications*. 2018. V. 9. P. 4459. DOI: [10.1038/s41467-018-06903-w](https://doi.org/10.1038/s41467-018-06903-w)
5. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Папета О.П., Денисов О.Д., Савостьянов А.П. Влияние промотирования Re и Al₂O₃ на стабильность работы кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша // *Кинетика и катализ*. 2020. Т. 61(2). С. 278—286. DOI: [10.31857/s0453881120020148](https://doi.org/10.31857/s0453881120020148)
6. Kniess C. T., Cardoso de Lima J., Prates P. B. The quantification of crystalline phases in materials: Applications of rietveld method // *Sintering-Methods and Products*. 2012. P. 293—316.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНО-КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СИНТЕЗЕ КЁЛЬБЕЛЯ-ЭНГЕЛЬГАРДА

Гребчак А.А., Сви́дeрский С.А., Куликова М.В.

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE SUPPORT ON THE PROPERTIES OF IRON-COBALT CATALYSTS IN THE KOELBEL-ENGELHARDT SYNTHESIS

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

E-mail: ale.grabchak@ips.ac.ru

В последние десятилетия большое внимание уделялось изменению климата, истощению ресурсов ископаемого топлива, а также разработке и промышленному внедрению технологий для производства возобновляемой энергии, водород становится важным элементом в переходе к устойчивым энергетическим решениям и сокращению выбросов. В связи с этим актуальной задачей является разработка технологий, направленных как на сокращение выбросов CO_x, так и на их утилизацию с получением ценных продуктов, без вовлечения водорода. Одним из перспективных подходов является каталитическое преобразование CO_x в углеводороды, позволяющее замкнуть углеродный цикл. Особый интерес представляет синтез Кельбеля-Энгельгардта (КЭ) - гетерогенно-каталитический процесс получения углеводородов из CO и H₂O, характеризующийся генерацией водорода *in situ* через реакцию конверсии водяного газа. Это позволяет классифицировать процесс синтеза Кельбеля-Энгельгардта как «безводородное» гидрирование CO. В таких условиях на каталитической поверхности одновременно сосуществует и взаимодействует целый ряд активных частиц: адсорбированные атомы и молекулы C, CO, CO₂, H₂O, O, H, H₂. Взаимопревращения этих интермедиатов, особенно в рамках прямой и обратной реакции конверсии водяного газа, вносят определяющий вклад в генерацию активного водорода и последующую поликонденсацию синтез-газа.

Ранние исследования процесса Кельбеля-Энгельгардта, как и родственного синтеза Фишера-Тропша, проводились исключительно на катализаторах с оксидными носителями (таких как SiO₂, Al₂O₃), преимущественно железных и кобальтовых. Многочисленные исследования однозначно установили, что железо и кобальт демонстрируют наибольшую активность в процессах гидрирования CO, что обусловлено их уникальными электронными свойствами и способностью эффективно активировать молекулы CO. Однако оксидные носители обладают существенным недостатком: в процессе приготовления и активации катализатора происходит формирование трудновосстанавливаемых смешанных оксидов на границе раздела металл-носитель

(например, силикатов, алюминатов), что снижает долю доступной активной фазы и негативно сказывается на каталитических свойствах.

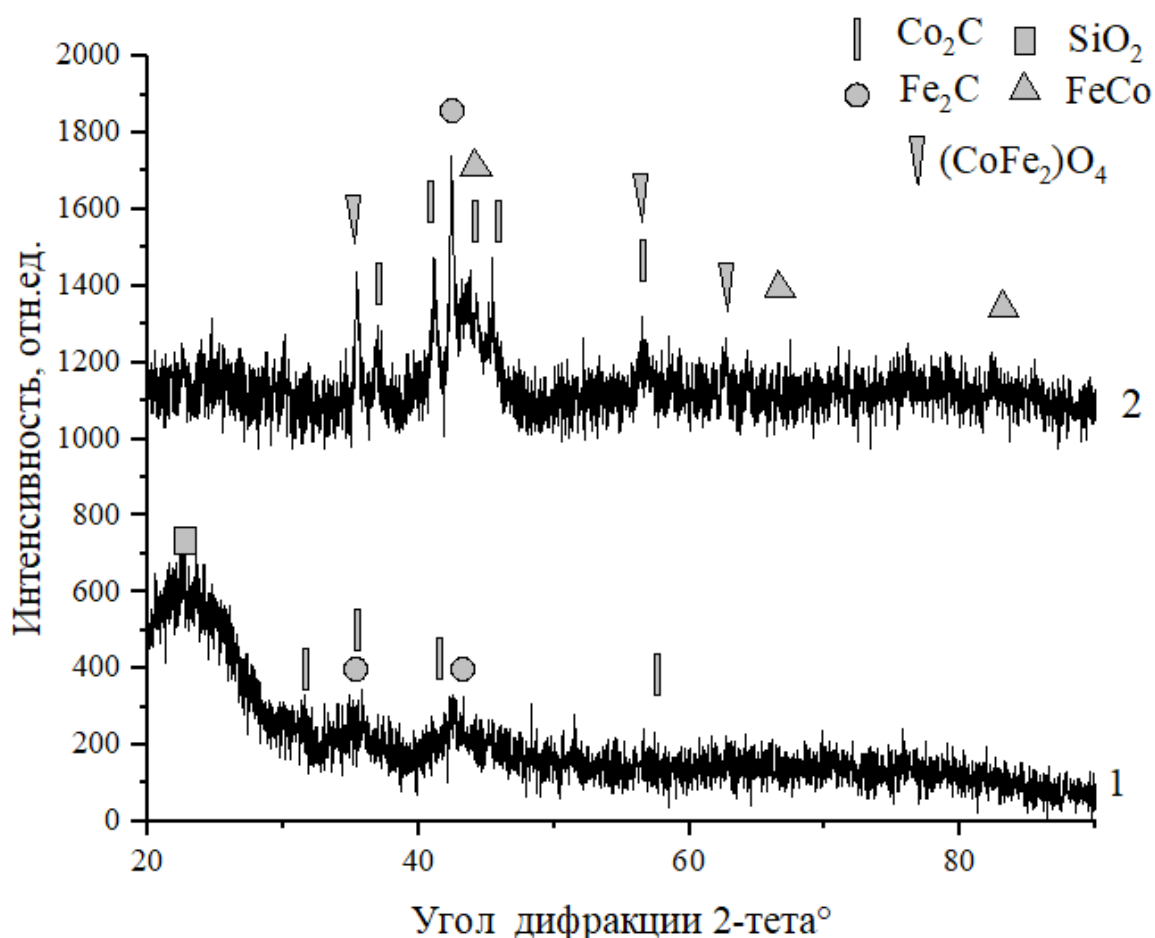


Рис. 1. РФА отработанных катализаторов 1 — на основе силикагеля, 2 — на основе биоугля.

Изучение фазового состава поверхности методом РФА показало, что нанесение соединений кобальта и железа на оксидные и углеродные носители способствует формированию различных фаз. Для углеродного носителя отмечается формирование в качестве основной фазы железо-кобальтового сплава, переходящего в карбиды железа, активные в синтезе углеводородов C_{5+} . Формирующиеся в тех же условиях фазы оксидов железа и кобальта способствуют активации СО и воды на поверхности и образованию интермедиатов, полимеризующихся на карбидах железа. Образование указанных типов активных частиц из железо-кобальтового сплава обеспечивает их синергию и способствует повышению активности катализатора. В случае оксидного катализатора железо-кобальтовый сплав не образуется, что способствует формированию активной фазы преимущественно в виде оксидов, снижению доли карбидов железа и приводит к уменьшению активности катализатора и его селективности по углеводородам C_{5+} .

Сравнение каталитических свойств катализаторов, содержащих одинаковое количество металла показало, что катализатор на основе биоугля показывает более высокие значения конверсии СО и селективности образования углеводородов C_{5+} (конверсия СО до 100%, при селективности C_{5+} не ниже 40%). Увеличение содержания металла в составе катализатора приводит к смещению активности в область более низких температур с 300°C до 240°C.

На железо-кобальтсодержащих катализаторах в синтезе Кельбеля-Энгельгардта преимущественно образуются углеводороды нормального и изо- строения. На катализаторах на основе биоугля с высокой селективностью образуются парафины нормального 37 мас.% и изо- строения 45 мас.%.

Таким образом, использование биоугля в качестве носителя для железно-кобальтовых катализаторов принципиально меняет природу активных центров, предотвращая образование неактивных смешанных оксидов и способствуя формированию высокоактивной фазы из сплава и карбидов металлов. Это открывает возможность для повышения селективности получения жидких топлив и делает процесс Кельбеля-Энгельгардта перспективным для превращения утилизации СОх в ценные продукты без использования водорода.

Работа выполнена за счет средств Госзадания ИХХС РАН.

**ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА,
СОДЕРЖАЩИХ ДВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЗАМЕСТИТЕЛЯ**

Лежнин П.П.¹, Бермешев М.В.^{1,2}

**ONE-STEP SYNTHESIS OF THE NORBORNENE DERIVATIVES WITH TWO
ORGANOSILICON SUBSTITUENTS**

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

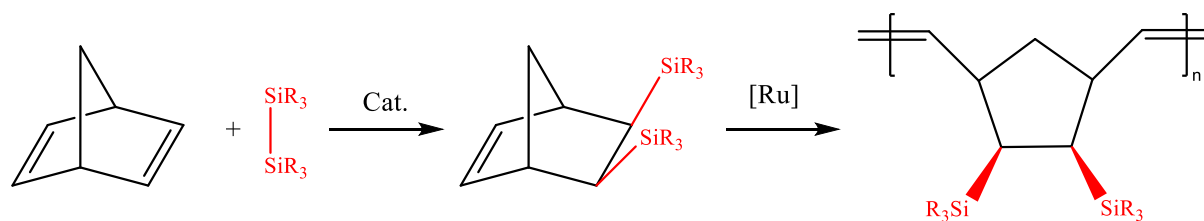
²*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва*

E-mail: lezhnin.petr@ips.ac.ru

Для получения высокоэффективных мембран для выделения тяжелых углеводородов из природного газа требуются особые полимерные материалы, сочетающие в себе высокую проницаемость по углеводородам с высокой селективностью газоразделения [1, 2]. Одним из перспективных классов полимеров для применения в этой области являются полинорборнены с кремнийорганическими заместителями в боковой цепи. Жесткие полимерные цепи полинорборнена и наличие кремнийорганических групп обеспечивают большую долю свободного объема, что приводит к увеличению газопроницаемости при сохранении селективности газоразделения. При этом, увеличение числа силильных групп, приходящихся на одно мономерное звено, ведет к усилению данного эффекта.

Однако получение подобных полимерных материалов, в особенности синтез соответствующих мономеров, остается трудоемкой и дорогостоящей задачей. Так, наиболее распространенные методы синтеза кремнийзамещенных норборненов — реакция Дильса-Альдера и [2+2+2]-циклоприсоединение — являются многостадийными, применяются лишь для ограниченного круга кремнийорганических субстратов. Для селективного получения норборненов с кремнийорганическими заместителями в *экзо*-положении, обладающих высокой реакционной способностью, ранее была предложена реакция гидросилилирования норборнадиена-2,5 [3], но данным методом можно получить только монозамещенные норборнены.

Для получения дикремнийзамещенных производных норборнена в одну стадию нами предложена реакция *бис*силилирования норборнадиена-2,5 (рис. 1). В результате систематических исследований оптимизированы условия синтеза по ряду ключевых параметров, в реакцию вовлечен широкий круг элементоорганических соединений и ряд полученных мономеров был успешно вовлечен в полимеризацию по метатезисному механизму с раскрытием цикла с образованием высокомолекулярных продуктов.



R = Me, Ph, OMe

Рис. 1. Получение и полимеризация дизамещенных кремнийорганических производных норборнена.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 25-13-00478).

Литература

1. Chapala P.P., Bermeshev M.V, Starannikova L. E., Belov N.A., Ryzhikh V.E., Shantarovich V.P., Lakhtin V.G., Gavrilova N.N., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S. A novel, highly gas-permeable polymer representing a new class of silicon-containing polynorbornens as efficient membrane materials // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 22. P. 8055—8061. DOI: [10.1021/acs.macromol.5b02087](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02087)
2. Alentiev D.A., Egorova E.S., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Griбанov P.S., Nechaev M.S., Yampolskii Y.P., Finkelshtein E.S. Janus tricyclononene polymers bearing tri(N-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation // *Journal of Material Chemistry A*. 2018. V. 6. № 40. P. 19393—19408. DOI: [10.1039/c8ta06034g](https://doi.org/10.1039/c8ta06034g)
3. Guseva M.A., Lezhnin P.P., Alentiev D.A., Zaitsev K.V., Bermeshev M.V. One-step synthesis of monosilicon-substituted norbornenes with siloxane and aryl fragments and their polymerization // *Polymer Science — Series C*. 2023. V. 65. № 2. P. 196—205. DOI: [10.1134/S1811238223700248](https://doi.org/10.1134/S1811238223700248)

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПОПУТНОГО
НЕФТЯНОГО ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ**

Лымарь Д.А., Капустин В.М., Панин М.И.

**PROSPECTIVE TECHNOLOGIES FOR THE PURIFICATION OF
ASSOCIATED PETROLEUM GAS FROM HYDROGEN SULFIDE-CONTAINING
COMPONENTS**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: dalymar@yandex.ru

Проблема удаления серы из сероводородсодержащих газов является предметом научных исследований на протяжении многих лет. Однако постоянное стремление к оптимизации технологических процессов стимулирует дальнейшее развитие данной области, что приводит к появлению новых, более совершенных методов.

Современные способы разложения сероводорода и выделения серы из нефтяных и биогазов, как правило, основаны на применении химических реагентов, включая щелочные растворы, соду и твёрдые адсорбенты [1]. Однако эти методы сопряжены с образованием значительного количества отходов, которые зачастую не подвергаются переработке. Основными препятствиями в данном случае выступают высокие затраты на утилизацию первичных отходов, а также технические сложности, связанные с обработкой вторичных продуктов [1].

Выбор оптимальной технологии очистки серосодержащих газов определяется комплексом факторов, среди которых ключевое значение имеют состав и параметры исходного газового потока, а также требуемая степень очистки. Согласно данным мировой практики, наиболее распространённым подходом при обработке крупных промышленных газовых потоков являются методы абсорбционной очистки, основанные на комбинации химических и физических абсорбентов [2, 3]. В целях повышения экологической и экономической эффективности процесса был предложен инновационный метод разделения, позволяющий минимизировать образование вторичных отходов при сохранении технологической доступности и экономической целесообразности [3].

В данном контексте предлагается каталитический метод разложения сероводорода в водных растворах с использованием органического катализатора на основе аминокислоты и солей железа. Лабораторные испытания, проведённые на модельных газовых смесях, продемонстрировали высокую эффективность очистки при применении данного подхода. Катализатор синтезируется путём взаимодействия аминокислоты с сульфатом железа, что приводит к образованию стабильного

водного раствора органического комплекса железа, обеспечивающего высокую степень конверсии сероводорода.

Высокая растворимость сероводорода (H_2S) в водной среде с последующей диссоциацией на ионы 2H^+ и S^{2-} создаёт оптимальные условия для протекания окислительно-восстановительной реакции:



В ходе данного процесса сера выделяется в виде высокодисперсных коллоидных частиц, которые в дальнейшем подвергаются коагуляции с образованием более крупных агрегатов. Примечательно, что проведение очистки газа в устойчивом пенном слое приводит к значительному повышению эффективности процесса. Это объясняется увеличением площади контакта между сероводородом и каталитическим раствором, что способствует интенсификации массообмена и ускорению химического взаимодействия.

Последующая регенерация катализатора осуществляется посредством его окисления кислородом воздуха в соответствии с уравнением:



При этом образующиеся в ходе восстановительной стадии гидроксид-ионы (OH^-) нейтрализуются ионами водорода (H^+), высвобождающимися на начальном этапе диссоциации сероводорода. Важнейшим достоинством рассматриваемой технологии является полное отсутствие образования вторичных отходов, что выгодно отличает её от традиционных методов очистки сероводородсодержащих газов, сопряжённых с необходимостью утилизации значительных объёмов побочных продуктов.

Предлагаемый каталитический метод обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с существующими промышленными аналогами. Помимо экологической безопасности, обусловленной отсутствием вторичных отходов, технология характеризуется высокой экономической эффективностью и энергетической оптимальностью. Указанные факторы, наряду с возможностью импортозамещения, делают данный процесс чрезвычайно перспективным для широкого внедрения в промышленных масштабах.

Таким образом, разработанная методика представляет собой инновационное решение, сочетающее высокую степень очистки, экологичность и экономическую целесообразность, что открывает новые возможности для переработки сероводородсодержащих газов в различных отраслях промышленности.

Литература

1. Сыроватка В.А., Голубева И.А., Ясьян Ю.П., Погосов Т.С., Сыроватка А.В. Энергоэффективность очистки газов от сероводорода хемосорбцией водным раствором моноэтаноламина // *Нефтегазохимия*. 2022. №3.
2. Кормина Л.А., Лазуткина Ю. С. «Технология очистки газовых выбросов» Учебное пособие Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, 2019.
3. Хайрулин С.Р., Кузнецов В.В., Батуев Р.А., Теряева Т.Н., Трясунов Б.Г., Гарифуллин Р.Г., Филимонов С.Н., Сальников А.В., Исмагилов З.Р. Методы очистки коксового газа от сероводорода. Процессы утилизации H_2S . Сорбционные процессы (Обзор) // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. 2014. № 3 (143).

**СИНТЕЗ ПОЛИНОРБОРНЕНОВ С ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫМИ
ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ**

**Садыкова Д.А.^{1,2}, Алентьев Д.А.^{1,2}, Никифоров Р.Ю.¹, Бермешев М.В.¹,
Алентьев А.Ю.^{1,2}**

**SYNTHESIS OF POLYNORBORNENES WITH TRIETHYLENE GLYCOL
FRAGMENTS FOR MEMBRANE GAS SEPARATION**

¹Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

²Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
Москва

E-mail: sad@ips.ac.ru

Разработка высокоселективных мембранных материалов для разделения газовых смесей, содержащих CO₂, является одной из ключевых задач современной мембранной технологии. Такие материалы находят применение в очистке природного газа от кислых компонентов, улавливании CO₂ из промышленных выбросов и других процессах. Перспективным направлением является создание полимеров, содержащих полярные олигоэтиленгликолевые фрагменты, способные к диполь-квадрупольному взаимодействию с молекулами CO₂ [1], что обеспечивает высокую проницаемость этого газа, а также высокую селективность разделения CO₂-содержащих смесей.

В данной работе представлен синтез и полимеризация нового мономера (рис. 1) — сложного эфира 5-норборнен-2-карбоновой кислоты с монометиловым эфиром триэтиленгликоля. Нами был выбран простой путь синтеза из доступных реагентов на основе реакции этерификации норборненкарбоновой кислоты с монометиловым эфиром триэтиленгликоля. Дополнительное преимущество такого способа синтеза заключается в том, что полученный мономер содержит карбоксильную группу, которая вносит дополнительный вклад в специфическое взаимодействие CO₂ с полимером. После очистки полученный мономер был вовлечён в реакцию полимеризации по метатезисному механизму. В результате был получен высокоэластический гомополимер с температурой стеклования около –50°C, обладающий достаточной для получения плёнки молекулярной массой ($M_w = 1100$ кДа).

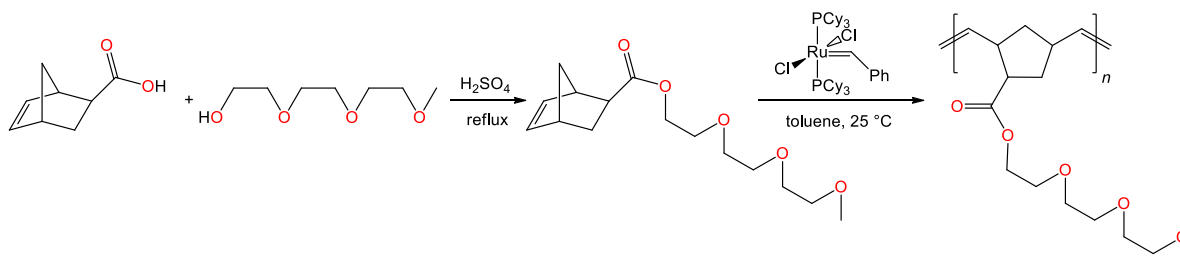


Рис. 1. Синтез полинорборнена с триэтиленгликолевыми фрагментами.

В настоящей работе было проведено исследование газотранспортных свойств плёнки на основе синтезированного полимера для 14 газов: He, H₂, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈, C₃H₆, CF₃H, Ar и NH₃. Обработка результатов показывает, что для таких газов, как CO₂, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₆, CF₃H и NH₃ наблюдается специфическое взаимодействие с полимерной матрицей и, как следствие, повышение растворимости газа в полимере. За счет повышения коэффициентов растворимости растут и коэффициенты проницаемости. Особый интерес представляет пара газов CO₂/N₂, поскольку по сочетанию значений высокого коэффициента проницаемости CO₂ и высокой селективности CO₂/N₂ параметры полимера находятся выше верхней границы 2008 г. на диаграмме Робсона [2] (рис. 2).

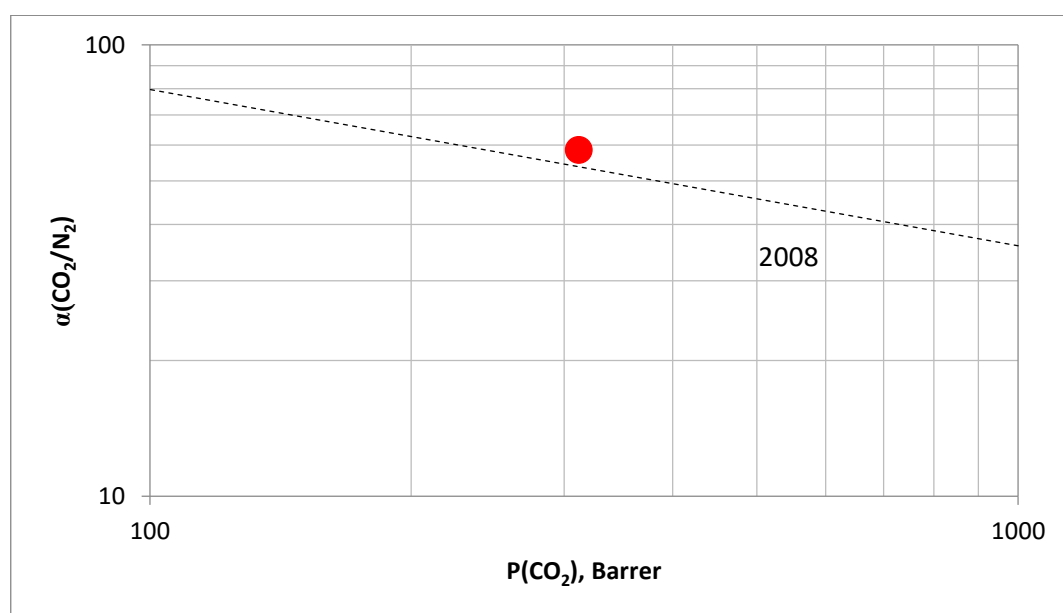


Рис. 2. Диаграмма Робсона для пары газов CO₂/N₂.

По совокупности вышеперечисленных свойств, данный полимер представляет интерес для создания мембран для процессов мембранного газоразделения, в частности, извлечения CO₂ из различных газовых потоков.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Литература

1. Alentiev D.A., Nikiforov R.Yu., Rudakova M.A., Zarezin D.P., Topchiy M.A., Asachenko A.F., Alentiev A.Yu., Bolshchikov B.D., Belov N.A., Finkelshtein E.Sh., Bermeshev M.V. Polynorbornenes bearing ether fragments in substituents: Promising membrane materials with enhanced CO₂ permeability // *Journal of Membrane Science*. 2022. V. 648. ID 120340. DOI: [10.1016/j.memsci.2022.120340](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120340)
2. Robeson L.M. The upper bound revisited // *Journal of Membrane Science*. 2008. V. 320. P. 390—400. DOI: [10.1016/j.memsci.2008.04.030](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030)

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА В
ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ Ni-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Сотникова А.Е., Любавина В.В., Иванцов М.И.

**HYDROGEN PRODUCTION BY METHANE DECOMPOSITION OVER Ni-
CONTAINING COMPOSITE CATALYSTS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: sotnikova.anast@ips.ac.ru

Водородные технологии являются одним из ключевых направлений для создания углеродно-нейтральной энергетики [1]. Водород широко применяется во многих областях (энергетика, нефтехимия, металлургия, пищевая промышленность и т.д.). Сегодня производство водорода сопровождается выбросами оксидов углерода. В качестве альтернативного метода рассматривают электролиз воды, однако данный процесс является энергозатратным, а также чаще всего требует использования возобновляемых источников энергии (ВИЭ), которые нестабильны [2]. Поэтому метан остается важным сырьем для водородной энергетики благодаря доступности и стабильности поставок. Помимо чистого водорода также перспективно использование метано-водородных смесей, которые уже успешно испытываются (например, проект HyDeploy в Великобритании 20% H₂ — 80% CH₄) [3]. Одним из методов получения метано-водородных смесей является прямое разложение метана до водорода и углерода. В ходе реакции не образуются оксиды углерода, что выгодно отличает его от других методов получения водорода. Однако процесс термического разложения метана протекает при температурах выше 1200°C. Для снижения температуры проведения процесса в процесс было предложено вводить катализаторы.

Для процесса разложения метана выделяют несколько типов катализаторов. Металлические (Ni/Fe/Co) — высокоактивны, но быстро дезактивируются из-за накопления углерода. Углеродные (активированные угли, нанотрубки) — устойчивы к сере и дезактивации, но менее активны. В качестве компромисса предлагается использовать металл-углеродные композиты на основе полимеров, где металлы инкапсулированы в углеродную матрицу [4]. Один из методов получения композитов называется матричной изоляцией (метод органических матриц), который основывается на ограничении подвижности наноразмерных металлических частиц в твердой неоксидной дисперсионной среде на основе углерода. В данной работе, в качестве органической матрицы, были выбраны следующие полимеры: поливиниловый спирт и хитозан. При термическом воздействии на данные полимеры происходит формирование

углеродсодержащего материала, которое сопровождается выделением газообразных продуктов (CO_x , H_2 , H_2O и т.д.).

Для синтеза композитов навеску полимера растворяли в дистиллированной воде при добавлении и уксусной кислоты (в случае использования хитозана). Далее к полученному раствору полимера добавляли соль активного металла — $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (содержание Ni от 5 до 20 мас.% от массы полимера). Также данный метод позволяет вводить в структуру катализаторов промоторы, такие как MgO и Cu (структурный и энергетический промоторы соответственно). Промоторы вводятся в системы так же через соли (нитраты) и их содержание не превышает 10 % масс. от активного металла Ni. Далее полученные соль-полимерные смеси подвергли сушке на водяной бане до постоянной массы. После чего образцы прокаливались в токе Ar по следующей схеме: 60°C, 100°C и 500°C по 1 ч.

Полученные катализаторы состоят из слоев с однородным распределением металлических наночастиц (2—15 нм) в углеродной матрице, что подтверждается данными ПЭМ (рис. 1).

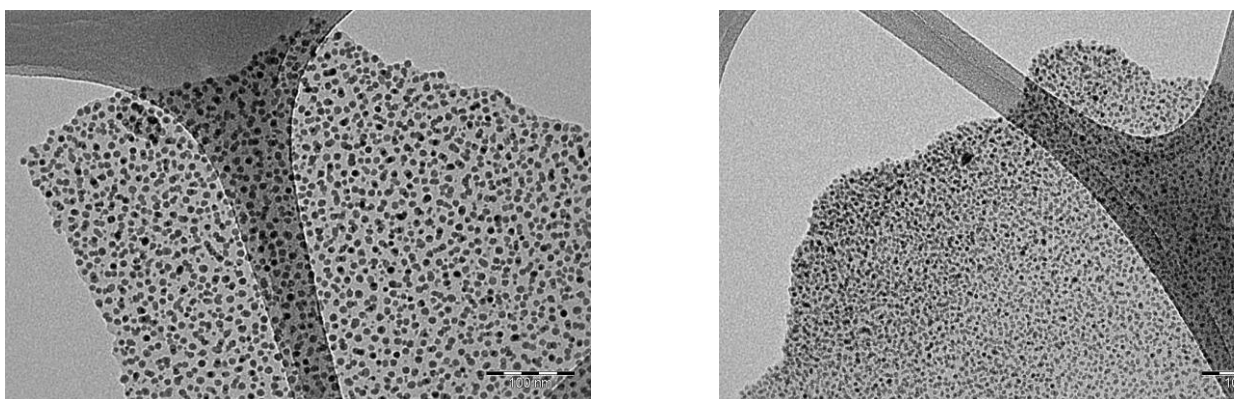


Рис. 1. ПЭМ Ni-содержащего композитного катализатора.

Особенность синтеза заключается в отсутствии необходимости дополнительной активации: восстановление NiO до активной фазы Ni^0 происходит *in situ* за счёт продуктов термического разложения полимерной основы. Также полученные композиты отличаются развитой удельной поверхностью (до 250 $\text{м}^2/\text{г}$). Введение в композиты MgO способствует образованию твердого раствора NiO-MgO , который позволяет стабилизировать частицы металлического Ni. По результатам РФЭС было выявлено, что на поверхности катализаторов концентрируются такие элементы, как углерод (до 75 мас.%) и кислород (до 16 мас.%). При этом на поверхности катализаторов также был обнаружен Ni^0 , что, вероятно, связано с образованием так называемой углеродной шубы.

На первом этапе работы, была определена оптимальная объемная нагрузка по сырью (рис. 2). Для всех трех режимов объемной скорости характерен наиболее высокий выход водорода при температуре разложения метана 750°C. В качестве оптимального было выбрано значение объемной скорости подачи сырья 1500 ч⁻¹, при котором удельный выход водорода достигал 1.5 моль_{H₂}/(г_{Ni}·ч). При этом для диапазона температур 700—800°C в реакции разложения метана (99.9 об.%) на синтезированных катализаторах максимальная конверсия метана достигает 45%. А введение в композиты промоторов позволяет увеличить количество накопленного водорода в более чем в 2 раза (с 1.2 моль/г_{Ni} до 3.0 моль/г_{Ni}) для MgO и в 2 раза (с 1.2 моль/г_{Ni} до 2.5 моль/г_{Ni}) для Cu.

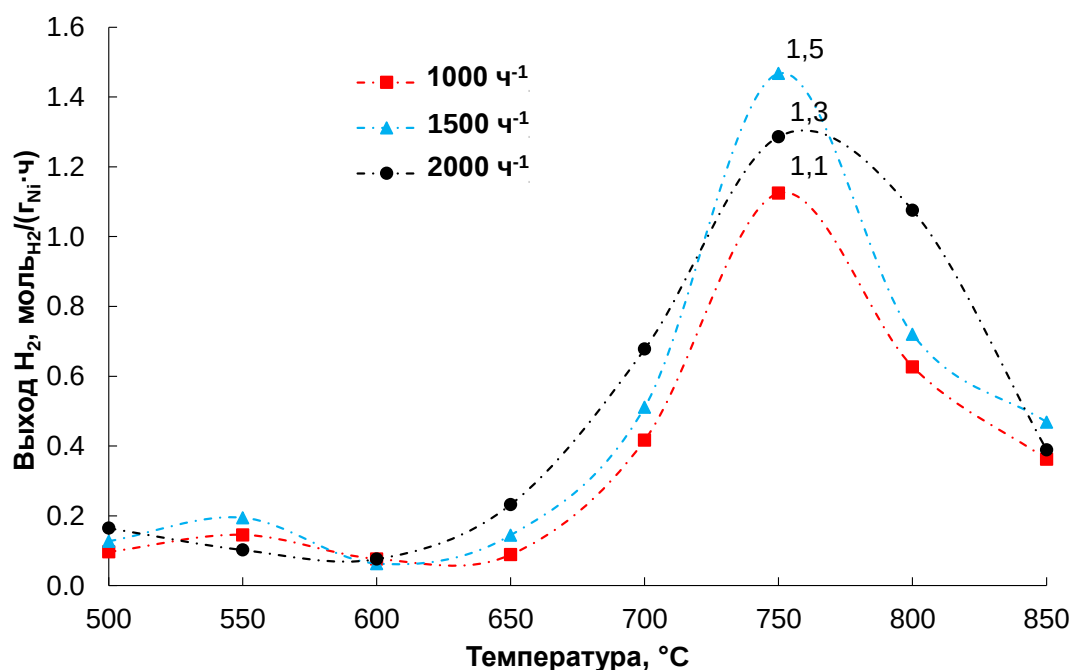


Рис. 2. Конверсия метана в зависимости от температуры при различной объемной скорости по сырью (CH₄ 99.9 об.%).

В ходе процесса термокаталитического разложения метана образуется ценный углеродный продукт. Литературные данные гласят, что при использовании в качестве активного металла Ni в составе катализатора углерод образуется в виде многослойных нанотрубок (МУНТ), что было подтверждено результатами ПЭМ (рис. 3).

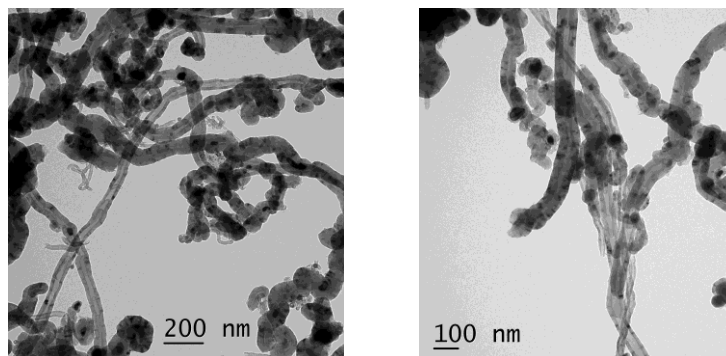


Рис. 3. ПЭМ углеродного продукта, полученного в процессе разложения метана.

На снимках ПЭМ не была обнаружена исходная углеродная матрица катализатора, вероятно, она также встраивается в структуру МУНТ, также заметно наличие инкапсулированного Ni. Длина МУНТ варьируется в пределах от 1 до 6 мкм, внешний диаметр составляет 40—60 нм, а внутренний диаметр — от 10 до 20 нм. Число слоев в полученных МУНТ зависит от размера инкапсулированной металлсодержащей частицы и в среднем варьируется в пределах от 30 до 90.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН.

Литература

1. Global Hydrogen Review 2024, IEA, Paris, 295 p. <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2024>
2. Sazali N. Emetging technolodies by hudrogen: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45(38). P. 18753—18771. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.05.021](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.021)
3. Isaac T. HyDeploy: The UK's first hydrogen blending deployment project // *Clean Energy*. 2019. V. 3(2). P. 114—125.
4. Kulikova M.V., Ivantsov M.I., Sotnikova A.E., Samoilov V.O. Catalytic design of matrix-isolated Ni-polymer composites for methane catalytic decomposition // *Polymers*. 2023. V. 15(11). P. 2534. DOI: [10.3390/polym15112534](https://doi.org/10.3390/polym15112534)

**ЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ — ПОГЛОТИТЕЛИ УГЛЕКИСЛОГО
ГАЗА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Пикалов С.Г., Калининченко А.Ю., Стариков Р.В., Шершунова А.А.

**NATURAL MATERIALS BASED EFFECTIVE CARBON DIOXIDE
ADSORBERS**

Северо-кавказский федеральный университет, Ставрополь

E-mail: rvstarikov@mail.ru

Растущая угроза изменения климата, вызванная повышенной концентрацией углекислого газа в атмосфере, стимулирует поиск эффективных методов его улавливания и минимизации воздействия на окружающую среду. Для решения этой проблемы применяются комплексные подходы и проводятся различные исследования [1—3]. В настоящее время доминирующим промышленным процессом остаётся абсорбционный процесс, благодаря использованию различных растворителей и их смесей, снижающих энергоёмкость десорбции и упрощающий регенерацию растворителя. Вместе с тем, адсорбционный метод также относится к числу наиболее перспективных благодаря своей энергоэффективности, экологичности и возможности масштабного применения. Высокоэффективные сорбенты с большой площадью поверхности, а также природные материалы демонстрируют высокую степень поглощения CO_2 и селективность в системах с неподвижным и псевдоожиженным слоем.

Абсорбционный метод относится к числу наиболее простых, вследствие чего его обычно используют для улавливания больших количеств CO_2 . В качестве сорбентов чаще всего применяются растворы гидроксида натрия или калия и моноэтаноламина (МЭА). Несмотря на то, что CO_2 легко абсорбируется этими растворителями, последующие процессы десорбции и регенерации растворителя являются энергоёмкими и сложными. Кроме того, при термической регенерации растворителей образуются нежелательные побочные продукты, что влияет на общую эффективность и экономичность процесса. Безотходный адсорбционный метод позволяет преодолеть эти недостатки [4—6] без потери в производительности и селективности [7]. Достижения в области синтеза и экономической эффективности активированных пористых углеродных адсорбентов из природных материалов в качестве прекурсоров рассмотрены в работах [8—10] с точки зрения их стоимости, адсорбционной ёмкости и производительности по CO_2 .

Данная работа посвящена обобщению вышедших в последние годы публикаций, охватывающих применение различных жидких и твёрдых поглотителей вредных выбросов с целью дальнейшего определения направления исследований сорбционных

способностей материалов, полученных путем карбонизации растительного сырья, а именно шелухи семян подсолнечника или скорлупы грецких орехов.

Как было отмечено [2, 11—13], к числу наиболее распространённых методов сорбционной утилизации CO_2 можно отнести: (а) абсорбционные — физическая сорбция с использованием растворителей Selexol, Rectisol, Purisol, и химическая сорбция с использованием щелочей, аминов и их смесей, ионных жидкостей [12, 14], глубоких эвтектических растворителей; (б) адсорбционные — с использованием (фиксированных или псевдооживленных) адсорбционных слоев из углерода, цеолитов, кремнезема, металлоорганических каркасов, адсорбентов, пропитанных амином, или полимеров; (в) разделение газов с использованием мембранных материалов, таких как полиамид, полифениленоксид и полидиметилсилоксан, полипропилен, ПТФЭ и др. Каждая из этих технологий, обладая определёнными преимуществами и ограничениями, совершенствуется в свою меру.

Адсорбционный метод, благодаря своей простоте и низкой энергоёмкости хорошо зарекомендовал себя в качестве метода улавливания вредных газовых компонентов в промышленных масштабах. Твёрдые материалы, способные обратимо адсорбировать CO_2 , находятся в центре интенсивных исследований уже более трёх десятилетий, в результате чего получены обнадеживающие результаты, касающиеся их стабильности и низкого энергопотребления в адсорбционных системах по сравнению с более распространёнными абсорбционными системами, использующими жидкие амины.

В ряде работ описываются адсорбционные свойства углеродистых и неуглеродных адсорбентов, а именно цеолитов, активированных углей, диоксида кремния [2, 3, 6, 12], органических аэрогелей [15], наноструктурированных углеродных адсорбентов, в том числе графена [3] и пористых органических полимеров [16]. Большинство из этих материалов характеризуются хорошей скоростью улавливания CO_2 , химической чистотой и оптимальными энергетическими показателями.

Обзор синтеза, активации и применения биоадсорбентов в процессах улавливания CO_2 представлен с использованием современных процессов моделирования и тенденций машинного обучения для разработки эффективных сорбентов и проектирования адсорбционных систем [7, 8]. Согласно приведённым данным, биоактивированные адсорбенты, полученные из сельскохозяйственных отходов, благодаря своей низкой зольности, экологичности и оптимизированной экономике процесса, оказались более предпочтительными для улавливания CO_2 [17]. Получение и функционирование высокопористых, высокоселективных, недорогих, стабильных и

возобновляемых сорбентов на основе биоугля и карбонизированных материалов описано в [18, 19]. Хотя первичный биоуголь можно использовать для адсорбции CO_2 и в исходном виде, его свойства можно улучшить, модифицировав его соответствующими функциональными группами. Введение в сосав биоугля азотсодержащих групп приводит к улучшению селективности и адсорбционных характеристик адсорбентов на его основе. Авторы [20] отметили эффективность применения в качестве адсорбентов CO_2 экологичные и простые в изготовлении пористые углеродные материалы на основе целлюлозы, собранные в виде твердых пленок и аэрогелей, обладающие помимо прочего хорошими механическими и физическими характеристиками.

Приведённые исследователями литературные данные отмечают преимущества применения адсорбционного метода утилизации вредных газовых компонентов в сравнении с другими методами, а именно простота конструкции и эксплуатации, экономичность, энергоэффективность и более высокая производительность. Регенерация адсорбционного материала на основе карбонизированных источников и десорбция поглощённого CO_2 также отличаются простотой, особенно в случае адсорбции при переменных температурах. Кроме того, учитывая, что десорбция CO_2 в значительной степени происходит при нагревании адсорбента в мягких условиях, данный метод улавливания не требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат. Это свидетельствует о перспективности использования сорбентов на основе природных карбонизированных материалов в качестве поглотителей углеродсодержащих компонентов.

Литература

1. Yang J., Cao N., Liu Y., Lu Y. CO_2 capture with adsorption strategies: Achievements, challenges, and prospects // *Journal of Cleaner Production*. 2025. V. 515. ID 145798. DOI: [10.1016/j.jclepro.2025.145798](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.145798)
2. Panahi S., Ghaemi A., Rahimpour F. A sustainable aminated cellulose-based adsorbent for CO_2 capture: Synthesis, characterization, and adsorption performance // *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2025. V. 19. ID 100812. DOI: [10.1016/j.hazadv.2025.100812](https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100812)
3. Roble M., Zensich M., Morales G.M., Diaz-Droguett D.E. // *Journal of Environment Chemistry Engineering*. 2025. V. 13(5). ID 118511.
4. Hu Y, Wang L, Nan R, Xu N, Jiang Y, Wang D, et al. // *Chem Eng J*. 2023. V. 471. ID 144851.
5. Okumura T, Yamaguchi T, Nishibe S, Numaguchi R, Kawajiri Y. Modeling of moving bed CO_2 capture process using amine solid adsorbent and its validation using pilot plant test data // *International Journal Greenhouse Gas Control*. 2024. V. 133. ID 104094. DOI: [10.1016/j.ijggc.2024.104094](https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2024.104094)

6. Sarkar S.D., Mukherjee D., Kuila D. CO₂ Capture using Activated Carbon Derived from Avocado Seeds and Sawdust: A Comparative Study on Adsorption Performance and Surface Properties // *Journal of Environment Chemistry Engineering*. 2025. V. 13(5). ID 117643. DOI: [10.1016/j.jece.2025.117643](https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117643)
7. Ketabchi M.R., Babamohammadi S., Davies W.G., Gorbounov M. Latest advances and challenges in carbon capture using bio-based sorbents: A state-of-the-art review // *Carbon Capture Science and Technology*. 2023. V. 6. ID 100087. DOI: [10.1016/j.ccst.2022.100087](https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100087)
8. Patel H., Mohanty A., Misra M. Post-combustion CO₂ capture using biomass based activated porous carbon: Latest advances in synthesis protocol and economics // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2024. V. 199. ID 114484. DOI: [10.1016/j.rser.2024.114484](https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114484)
9. Wang X, Wang Y, Li X, Li J, Xie Y, Liang D, Scalable production of wood carbon microspheres for high-efficiency carbon dioxide capture // *Carbon Capture Science and Technology*. 2024. V. 10. ID 100161. DOI: [10.1016/j.ccst.2023.100161](https://doi.org/10.1016/j.ccst.2023.100161)
10. Lan W., Deng S., Li S., Huang Z., Zhu R., Zhao R. // *Energy*. 2025. V. 334. ID 137683
11. Onyeaka H., Miri T., Obileke K., Hart A., Anumudu C., Al-Sharify Z.T. Minimizing carbon footprint via microalgae as a biological capture // *Carbon Capture Science and Technology*. 2021. V. 1. ID 100007. DOI: [10.1016/j.ccst.2021.100007](https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100007)
12. Vichaphund S., Wimuktiwan P., Rodchom M., Soongprasit K. // *Journal of Environment Chemistry Engineering*. 2025. V. 13(5). ID 119011.
13. Madejski P., Chmiel K., Subramanian N., Ku's T. Methods and techniques for CO₂ capture: Review of potential solutions and applications in modern energy technologies // *Energies*. 2022. V. 15. P. 887. DOI: [10.3390/en15030887](https://doi.org/10.3390/en15030887)
14. Tian G. Carbon dioxide capture and utilization in ionic liquids. In: Green sustainable process for chemical and environmental engineering and science: Carbon dioxide capture and utilization. Amsterdam: Elsevier. 2023. p. 345—426
15. Mohan B., Virender, Kadiyan R., Sharma A., Singh J., Kumar P. Carbon dioxide capturing activities of porous metal-organic frameworks (MOFs) // *Microporous Mesoporous Materials*. 2024. V. 366. ID 112932. DOI: [10.1016/j.micromeso.2023.112932](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112932)
16. Amasha H., Ahmad A., Abdulazeez I., Al-Maythaly B. Microwave-synthesized heteroaromatic porous organic polymers for CO₂ capture and hydrogen storage // *Materials Today Sustainable*. 2024. V. 27. ID 100879. DOI: [10.1016/j.mtsust.2024.100879](https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100879)
17. Plaza M.G., González A.S., Pis J.J., Rubiera F., Pevida C. Production of microporous biochars by single-step oxidation: Effect of activation conditions on CO₂ capture // *Applied Energy*. 2014. V. 114. P. 551—562. DOI: [10.1016/j.apenergy.2013.09.058](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.058)
18. Qiao Y., Wu C. Nitrogen enriched biochar used as CO₂ adsorbents: a brief review // *Carbon Capture Science and Technology*. 2022. V. 2. ID 100018. DOI: [10.1016/j.ccst.2021.100018](https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100018)
19. Guo S., Li Y., Wang Y., Chen W., Zhang L. Recent advances in biochar-based adsorbents for CO₂ capture // *Carbon Capture Science and Technology*. 2022. V. 4. ID 100059. DOI: [10.1016/j.ccst.2022.100059](https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100059)
20. Zhang M., Xu T., Zhao Q., Wang L., Chen Y., Liu X. Cellulose-based materials for carbon capture and conversion // *Carbon Capture Science and Technology*. 2024. V. 10. ID 100157. DOI: [10.1016/j.ccst.2023.100157](https://doi.org/10.1016/j.ccst.2023.100157)

ТЕРМОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ CO₂ В МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ

Лобанов П.Д., Максимов А.Л.

THERMOPHOTOCATALYTIC CONVERSION OF CO₂ INTO METHYL ALCOHOL

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Email: lobanov_pd@ips.ac.ru

В последнее время количество статей по химическим наукам, связанных с фотохимической активацией химического превращения, растет почти экспоненциально. В этой работе исследован ряд полупроводниковых материалов на предмет каталитической активности в реакции образования метанола из смеси углекислого газа и водорода.

В работе синтезировано 10 катализаторов, представляющих собой композиции полупроводников, которые при облучении УФ- и (или) видимым излучением становятся проводниками электронов восстановления в химической реакции. Список синтезированных катализаторов отмечен в табл. 1 зеленым цветом:

1-я фаза \ 2-я фаза	CeO ₂	In ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
нет				
Cu/CuO				
Ni5P12				
Bi2S3				
CdS				

Для оценки фотокаталитической активности катализаторов при повышенном давлении была сконструирована и изготовлен реактор специальной конструкции: (рис. 1).



Рис. 1.

Исследована активность этих катализаторов в зависимости от длины волны облучения, а также от температуры. Опыты проводились как в реакторе периодического действия (автоклаве), так и в проточной системе. В отдельных случаях удавалось добиться выхода метилового спирта вплоть до 50 ммоль/г кат/час в проточном режиме или 35 ммоль/г кат в периодическом режиме. Например, на катализаторах серии $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{In}_2\text{O}_3$.

Анализы продуктов химической реакции выполнялись на капиллярной колонке Restek Rtx™-Wax, 30м, 0.32мм на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000М», снабженном ПИД-детектором.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 24-23-00242)

Литература

1. Mateo D., Cerrillo J.L., Durini S., Gascon J. Fundamentals and applications of photo-thermal catalysts // *Chemical Society Reviews*. 2021. V. 50. P. 2173—2210. DOI: [10.1039/d0cs00357c](https://doi.org/10.1039/d0cs00357c)
2. Zhang W., Ma D., Pérez-Ramírez J., Chen Z., Recent progress in materials exploration for thermocatalytic, photocatalytic, and integrated photothermocatalytic CO_2 -to-fuel conversion // *Advanced Energy Sustainability Research*. 2021. V. 3(2). ID 2100169. DOI: [10.1002/aesr.202100169](https://doi.org/10.1002/aesr.202100169)
3. Aslam U., Rao V. G., Chavez S., Linic S., Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures // *Nature Catalysis*. 2018. V. 1. P. 656. DOI: [10.1038/s41929-018-0138-x](https://doi.org/10.1038/s41929-018-0138-x)
4. Wang Z. j., Song H., Liu H., Ye J. Coupling of Solar Energy and Thermal Energy for Carbon Dioxide Reduction: Status and Prospects // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2020. V. 59(21). P. 8016—8035. DOI: [10.1002/anie.201907443](https://doi.org/10.1002/anie.201907443)
5. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J., Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide // *Chemical Society Reviews*. 2011. V. 40. P. 3703—3727. DOI: [10.1039/c1cs15008a](https://doi.org/10.1039/c1cs15008a)
6. Konsolakis M., Lykaki M., Stefa S., Carabineiro S.A.C., Varvoutis G., Papista E., Marnellos G.E. CO_2 hydrogenation over nanoceria-supported transition metal catalysts: role of ceria morphology (nanorods versus nanocubes) and active phase nature (Co versus Cu) // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 1739—1760. DOI: [10/3390/nano9121739](https://doi.org/10.3390/nano9121739)

СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНА В СТАТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

**Арутюнов А.В.^{1,2,3}, Трошин К.Я.¹, Захаров А.А.¹, Беляев А.А.¹, Максимова Д.В.²,
Арутюнов В.С.^{1,2}**

REDUCING THE AUTOIGNITION TEMPERATURE OF METHANE IN A STATIC ELECTRIC FIELD

¹ФИЦ Химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

²РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

³Shenzhen MSU-BIT University, Shenzhen, China

E-mail: aarutyunovv@gmail.com

Все более широкое использование природного газа не только в качестве энергетического топлива, но и в качестве химического сырья для производства таких базовых крупнотоннажных продуктов, как аммиак, водород, метанол и ряда других делает крайне желательной возможность контролировать условия его воспламенения и горения. Это необходимо как для обеспечения условий безопасности, так и для оптимизации технологических процессов с его участием. Одним из наиболее распространенных методов управления воспламенением горючих смесей является их искровое зажигание, приводящие к образованию локальных очагов плазмы. Однако такой способ зажигания не позволяет выйти за концентрационные пределы распространения пламени и требует для своей реализации, то есть создания очага плазмы, значительно превышающего размером ширину фронта пламени, вполне заметного вклада энергии, не менее 1 мДж. В данной работе показана возможность значительно снижения температуры самовоспламенения стехиометрической метановоздушной смеси за счет приложения к ней статического электрического поля с напряженностью около 2—3 кВ/см.

Эксперименты проводили в нагреваемом сферическо-цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали диаметром 120 мм с окном из оптического кварца диаметром 120 мм и толщиной 20 мм, через которое проводили съемку процесса с частотой 5000 кадров/секунду. Центральным электродом служили стальные шарики различного диаметра, обычно 6 мм, напряжение к которым подводилось через стальной стержень в кварцевом изоляторе. Исследовали самовоспламенение стехиометрических метановоздушных смесей при давлениях 1—1.3 атм и температурах до 700°C [1, 2].

Минимальная температура самовоспламенения стехиометрической метановоздушной смеси в данной экспериментальной установке составляла 660°C. При подаче на центральный электрод напряжения отрицательной полярности $U = 10$ кВ минимальная температура самовоспламенения снижалась до 580°C, а при напряжении

12 кВ ее величина снижалась до 475°C (рис. 1). Задержка воспламенения при этом составляла ~ 7 мс, что минимум на три порядка ниже задержки самовоспламенения при минимальной температуре самовоспламенения в отсутствии электрического поля. При смене полярности центрального электрода воспламенение смеси не происходило при температурах вплоть до 700°C.

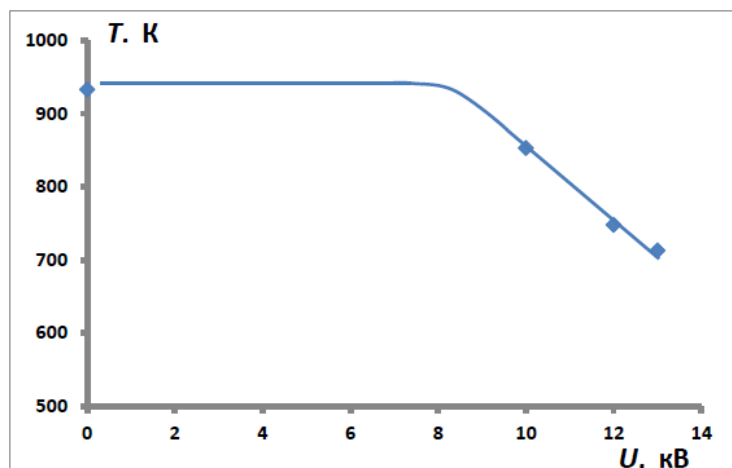


Рис. 1. Влияние напряжения электрического поля на минимальную температуру воспламенения стехиометрической метановоздушной смеси. $P = 1$ атм.

Скоростная видеосъемка показала, что воспламенение всегда начинается у поверхности центрального электрода, в области максимальной напряженности электрического поля, и далее сферически симметрично распространяется к периферии реактора (рис. 2).



Рис. 2. Распространение пламени в стехиометрической смеси $\text{CH}_4 + \text{воздух}$. $T = 540^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм, $U = 12$ кВ.

На основании измерения видимой скорости распространения пламени была получена оценка нормальной скорости распространения пламени в стехиометрической метановоздушной смеси. Она показала, что на начальном участке нормальная скорость пламени возрастает и достигает максимального значения на расстоянии около 2 см от

центра реактора, а затем падает. При 540°C и $U = 12$ кВ нормальная скорость горения на начальном участке составляет примерно 120 см/с, что близко литературным данным, согласно которым нормальная скорость горения стехиометрической метановоздушной смеси при 300°C составляет около 80 см/с.

Было проведено кинетическое моделирование процесса воспламенения стехиометрической метановоздушной смеси в предположении постоянной дополнительной генерации активных центров при сферически симметричной конфигурации постоянного электрического поля с отрицательным потенциалом на центральном сферическом электроде. Механизм образования активных центров в электрическом поле в результате взаимодействия электронов с молекулами газовой среды нами не рассматривался. Полагали, что скорость генерации активных центров ($\text{H}^{\bullet}$, $\text{OH}^{\bullet}$, $\text{CH}_3^{\bullet}$ и др.) под воздействием электронов пропорциональна напряженности поля, которое убывает по радиусу реактора, поэтому воспламенение происходит вблизи поверхности центрального электрода, что подтверждается киносъемкой процесса.

Согласно известному механизму окисления метана [3] в диапазоне $T < 600^{\circ}\text{C}$ генерация любых радикалов приводит к образованию метилгидропероксида CH_3OOH , достижение критической концентрации которого может привести к ее воспламенению. Последовательно решали обратную задачу: определяли необходимую концентрацию CH_3OOH для воспламенения метановоздушной смеси при данной температуре, а затем определяли необходимую для этого скорость генерации радикалов. Моделирование показало, что для воспламенения стехиометрической метановоздушной смеси при $T_0 = 475^{\circ}\text{C}$ достаточно образования $\sim 10^{12}$ — 10^{13} радикалов/см³ с (рис. 3).

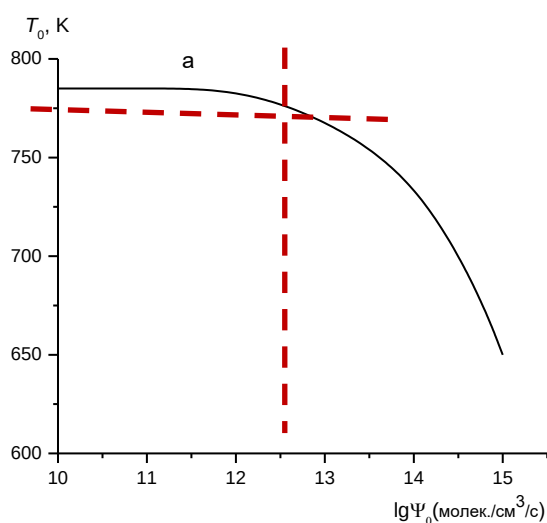


Рис. 3. Зависимость температуры самовоспламенения стехиометрической метановоздушной смеси от скорости генерации активных центров Ψ_0 .

По имеющимся оценкам, необходимая для обеспечения такой скорости генерации активных центров концентрация электронов в смеси может быть обеспечена, например, за счет равновесной термической ионизации атомов щелочных металлов, присутствующих в атмосферном воздухе в концентрации на уровне 10^{12} см^3 [4].

Литература

1. Арутюнов В.С., Трошин К.Я., Захаров А.А., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Шамшин И.О. Воспламенение метана в электрическом поле // *Горение и взрыв*. 2025. Т. 17. (в печати).
2. Arutyunov V.S., Troshin K.Ya., Zakharov A.A., Belyaev A.A., Arutyunov A.V. The effect of electric field on the ignition of methane-air mixtures // *Mendeleev Communications*. 2025. V. 35. (in press).
3. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. — 640 с.
4. Calcote H. F. Mechanisms for the formation of ions in flames // *Combustion and Flame*. 1957. V. 1(4). С. 385—403.

**РОЛЬ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ОДНОАТОМНЫХ
РОДИЕВЫХ ЦЕНТРОВ В ЦЕОЛИТЕ ТИПА MFI В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ
КАРБЕНИЛИРОВАНИИ МЕТАНА В УКСУСНУЮ КИСЛОТУ**

Батова Т.И., Обухова Т.К., Колесниченко Н.В.

**THE ROLE OF THE SPATIAL ARRANGEMENT OF SINGLE RHODIUM
SITES ON MFI TYPE ZEOLITE IN THE OXIDATIVE
METHANE CARBONYLATION TO ACETIC ACID**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: batova.ti@ips.ac.ru

Переработка метана — это одно из важных направлений в химической промышленности, которое позволяет получать ценные химические продукты из природного и попутного нефтяного газа [1—4]. Основное количество метана содержится в природном газе, который преимущественно используется для получения тепловой и электрической энергии. В то же время метан может рассматриваться как альтернативный источник получения продуктов нефтехимии и органического синтеза.

Наибольшее внимание уделяется получению из одноуглеродной молекулы метана ценных органических соединений с C_{2+} -углеродным скелетом (углеводородов, спиртов, органических кислот и сложных эфиров). Особое место в ряду C_{2+} -соединений занимает уксусная кислота — важный многотоннажный химический продукт [5, 6].

В последние годы активно разрабатываются многочисленные альтернативные методы производства уксусной кислоты из природного газа, с сокращением числа промышленных стадий переработки газового сырья [7]. Большой интерес исследователей вызывает способ окислительной конверсии метана кислородом воздуха и монооксидом углерода с получением уксусной кислоты. Для повышения выхода уксусной кислоты и снижения температуры этой реакции предлагаются разные стратегии, но наибольшего эффекта удалось достичь при переходе к одноатомным каталитическим системам типа SACs (single atom catalysts) с благородными металлами [8]. Такие системы, особенно на основе родия, обладают уникальными каталитическими свойствами и способны даже при низких температурах активировать молекулу метана, что свидетельствует о высоком потенциале таких систем для разработки высокоэффективных катализаторов прямой конверсии метана. В качестве носителей весьма перспективны микропористые цеолиты типа MFI, способные прочно удерживать в своей структуре частицы металлов.

В ИНХС РАН разработаны подходы к синтезу одноатомных родиевых цеолитсодержащих катализаторов окислительного карбонилирования метана в уксусную кислоту, включающие использование азотсодержащих полимеров в качестве

матрицы для диспергирования родия на поверхности цеолита, а также введение второго легирующего металла для стабилизации одноатомных родиевых центров.

Пространственное расположение атомов родия в цеолите может играть значительную роль в активности катализатора в этой реакции. Структура атомов родия, которые находятся внутри пор и каналов цеолита (Rh_1O_5), является наиболее термодинамически предпочтительным и доминирующим каталитическим соединением в образовании уксусной кислоты по сравнению со структурой атомов родия на поверхности цеолита.

Работа выполнена за счет средств Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Choudhary T.V., Aksoylu E., Goodman D.W. Nonoxidative activation of methane // *Catalysis Reviews*. 2003. V. 45(1). P. 151—203. DOI: [10.1081/cr-120017010](https://doi.org/10.1081/cr-120017010)
2. Sousa-Aguiar E.F., Appel L.G., Mota C. Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future // *Catalysis Today*. 2005. V. 101. P. 3. DOI: [10.1016/J.CATTOD.2004.12.003](https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2004.12.003)
3. Степанов А.А., Восмеригов А.В. Направление каталитической переработки метана в ценные химические продукты // *НефтеГазоХимия*. 2024. № 3—4. С. 56—64. DOI: [10.24412/2310-8266-2024-3-4-56-64](https://doi.org/10.24412/2310-8266-2024-3-4-56-64)
4. Meng X., Cui X., Rajan N.P., Bao X., Yu L., Deng D. Direct methane conversion under mild condition by thermos-, electro-, or photocatalysis // *Chemistry*. 2019. V. 5(9). P. 2296—2325. DOI: [10.1016/j.chempr.2019.05.008](https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.008)
5. Kalck Ph., Berre C.L., Serp Ph. Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid // *Coordination Chemistry Reviews*. 2020. V. 402. ID 213078. DOI: [10.1016/j.ccr.2019.213078](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213078)
6. Budiman A.W., Nam J.S., Park J.H., Mukti R.I., Chang T.S., Bae J.W. Catalysis Surveys from Asia. 2016. Vol. 20. P. 1733. Review of acetic acid synthesis from various feedstocks through different catalytic processes // *Catalysis Surveys from Asia*. 2016. V. 20. P. 173—193. DOI: [10.1007/s10563-016-9215-9](https://doi.org/10.1007/s10563-016-9215-9)
7. Ежова Н.Н., Колесниченко Н.В., Максимов А.Л. Современные методы получения уксусной кислоты на основе метана: Новые тенденции (Обзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т.62. № 1. С. 49—74. DOI: [10.31857/S0028242122010026](https://doi.org/10.31857/S0028242122010026)
8. Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Snatenkova Yu.M. Single-atom catalysis in methane chemistry // *Russian Chemical Reviews*. 2023. V. 92. RCR5079. DOI: [10.57634/RCR5079](https://doi.org/10.57634/RCR5079)

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СЫРЬЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ ГИДРОУГЛЕЙ ДЛЯ
УЛАВЛИВАНИЯ CO₂**

Гребчак А.А.¹, Жаркова С.А.², Грушевенко Е.А.¹, Куликова М.В.¹, Баженов С.Д.¹

**THE INFLUENCE OF THE NATURE OF RAW MATERIALS AND
SYNTHESIS TEMPERATURE ON THE SORPTION PROPERTIES OF ACTIVATED
HYDROCHARS FOR CO₂ CAPTURE**

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

²*МИРЭА - Российский технологический университет*

E-mail: ale.grabchak@ips.ac.ru

Ежегодные глобальные выбросы CO₂ составляют более 36.6 млрд т, при этом около 40% этих выбросов генерируется энергетическим сектором, включая угольные электростанции, цементные производства и транспортный комплекс. Такие масштабы антропогенного воздействия на атмосферу требуют поиска новых эффективных подходов улавливания и утилизации CO₂. В настоящее время наиболее распространенными методами улавливания CO₂ являются мембранное разделение, абсорбция и адсорбция. Однако мембранное разделение и абсорбция требуют значительных энергозатрат на создание высокого давления или регенерацию абсорбента. Так же при низких концентрациях CO₂ в газовых смесях наиболее перспективным направлением в этой области является адсорбционная технология, основанная на использовании пористых материалов, таких как цеолиты, металлоорганические каркасные структуры (MOF) и активированные угли. Среди них углеродные адсорбенты выделяются рядом конкурентных преимуществ: высокой удельной поверхностью (до 1500 м²/г), устойчивостью к агрессивным средам, возможностью селективного поглощения CO₂ в широком диапазоне концентраций (3-15%), а также относительно низкими энергозатратами на регенерацию. Особый интерес представляют углеродные материалы, полученные методом гидротермальной карбонизации из возобновляемого сырья, в частности из биологических отходов, таких как опил или кофейный жмых.

Кофейный жмых является одним из наиболее распространённых органических отходов: ежегодно в мире образуется более 15 млн т использованной кофейной гущи, которая в большинстве случаев просто выбрасывается или компостируется. Этот материал содержит ценные компоненты, включая сахара, белки, лигнины, целлюлозу, гемицеллюлозу, жирные кислоты, аминокислоты и полифенолы. Благодаря такому составу кофейные отходы во многих исследованиях рассматриваются как сырьё для производства биодизеля, кормовых добавок, компостов и сорбентов. Однако их

потенциал в качестве прекурсора для синтеза высокоэффективных углеродных адсорбентов CO₂ изучен недостаточно.

Содержание азота в кофейном жмыхе способствует формированию азотсодержащих функциональных групп на поверхности углеродного материала, что может повысить его адсорбционную ёмкость по отношению к CO₂ за счёт усиления химического взаимодействия, а пористая структура таких биоуглей может быть оптимизирована путём подбора условий карбонизации и активации (температуры, времени обработки, типа активирующего агента), что позволяет адаптировать материал под конкретные условия адсорбции.

Наибольшее распространение в качестве метода активации получила химическая обработка KOH, позволяющая существенно увеличить удельную поверхность и объем микропор, что способствует повышению сорбционной способности материала по CO₂. В данной работе было исследовано влияние температуры гидротермальной карбонизации сосновых опилок и кофейного жмыха на сорбционную способность в зависимости от концентрации CO₂ в газовой смеси CO₂/N₂. Были проведены сравнения сорбционной емкости активированных гидроуглей при скорости подачи газовой смеси 140 мл/мин в которой скорость подачи CO₂ составляла 5, 10 и 20 мл/мин. В качестве модельной биомассы были взяты сосновые опилки. Гидротермальную карбонизацию проводили при температурах 230 и 250°C в течение 10 часов для опила (ОПД-230, ОПД-250) и 4 ч для кофейного жмыха (КПД-230, КПД-250). Химическую активацию всех прекурсоров проводили обработкой KOH и прокаливанием в муфельной печи в течение 1 ч при 800°C.

Как видно по анализу содержание азота, а в следствие этого азотсодержащих групп, у активированного биоугля полученного из кофейного жмыха значительно выше чем у полученного из опила хвойных пород.

Таблица 1. Элементный состав.

Сырье	Температура ГТК, °C	Обозначение	Элементный состав, мас. %			N/C	(N+O)/C
			C	O	N		
Кофе	250	КПД-250	60	15	4	0.06	0.31
Кофе	230	КПД-230	74	12	4	0.05	0.22
Опил	230	ОПД-230	71	15	1	0.01	0.22
Опил	250	ОПД-250	86	10	0	0.00	0.11

Адсорбционные свойства оценивали при 25°C для газовых смесей с содержанием CO₂ скоростью подачи газа 140 мл/мин. Расчетные данные по адсорбции CO₂ представлены на рис. 1.

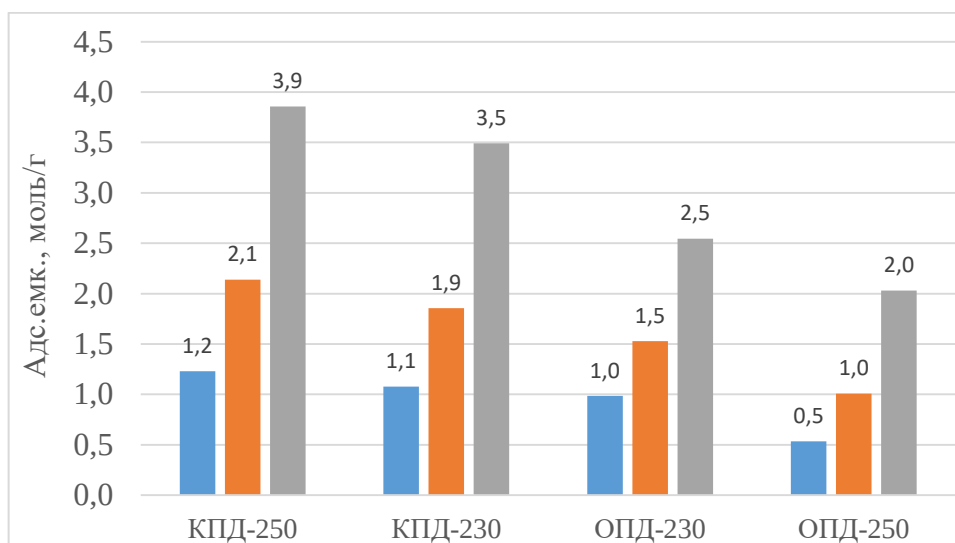


Рис. 1. Равновесная сорбционная емкость адсорбентов при 5 (син.), 10 (оранж.) и 20 (сер.) мл/мин CO₂.

Чем выше концентрация газа, тем больше молекул CO₂ взаимодействует с поверхностью адсорбента. Наибольшую адсорбционную способность показывает образец КПД-250 — 3.9 г/моль при скорости CO₂ — 20 мл/мин. Это превосходство напрямую связано с более высоким содержанием азота (4%) и, как следствие, большим количеством азотсодержащих функциональных групп на его поверхности. Для кофейного жмыха повышение температуры гидротермальной карбонизации с 230°C до 250°C положительно сказалось на сорбционных свойствах. В отличие от этого, для образцов из опилок повышение температуры обработки привело к ухудшению их адсорбционной способности, что видно на примере образца ОПД-250 с наименьшей емкостью. Таким образом, тип сырья и температура его предварительной обработки являются критически важными параметрами для создания эффективных углеродных адсорбентов CO₂.

Проведенные исследования подтвердили высокую эффективность активированных гидроуглей на основе биомассы для решения задач улавливания CO₂. Образцы на основе кофейного жмыха продемонстрировали значительно более высокую адсорбционную емкость по сравнению с адсорбентами из хвойных опилок. Выявлена зависимость параметров синтеза от типа сырья — для кофейного жмыха повышение температуры гидротермальной карбонизации до 250°C способствует улучшению

сорбционных свойств, в то время как для опилок оптимальные результаты достигаются при понижении температуры гидротермальной карбонизации. Полученные результаты указывают на необходимость целенаправленного подбора параметров синтеза в зависимости от химического состава сырья для создания высокоэффективных адсорбентов, адаптированных к конкретным условиям эксплуатации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН (FFZN-2022-0004. Извлечение и утилизация диоксида углерода. Регистрационный номер 123012300040-4).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОСТАДИЙНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Закиров К.Е., Старожицкая А.В., Магомедова М.В., Дементьева О.С.

MATHEMATICAL MODELING OF SINGLE-STAGE LIQUID HYDROCARBON PRODUCTION FROM CARBON DIOXIDE

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: klimzak@ips.ac.ru

В рамках мирового тренда по снижению концентрации углекислого газа в атмосфере, развитие направления по его переработке в различные химические продукты приобретает все большую актуальность. В последнее время активно исследуется модифицированный синтез Фишера-Тропша (CO_2 -ФТ), в котором в качестве сырья используется смесь углекислого газа и водорода, при этом образование CO , необходимого для синтеза углеводородов, происходит непосредственно в реакторе через протекание обратной реакции водяного газа ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$).

Количество исследований, посвященных детальному моделированию потребления реагентов и распределению продуктов в реакции CO_2 -ФТ, довольно ограничено [1]. Предложенные модели основываются на адаптации подходов к описанию для CO синтеза Фишера-Тропша (CO -ФТ). В целом, CO_2 -ФТ можно рассматривать как реакцию полимеризации с тремя основными стадиями: инициирование, рост и обрыв цепи. Если предположить постоянную вероятность роста цепи α , то справедливым станет распределение Андерсона-Шульца-Флори (АШФ), однако экспериментально наблюдаются явные отклонения от распределения АШФ для метана, этилена, этана и длинноцепочечных углеводородов (рис.1.). Таким образом, разработка математического описания для этой реакции является актуальной задачей.

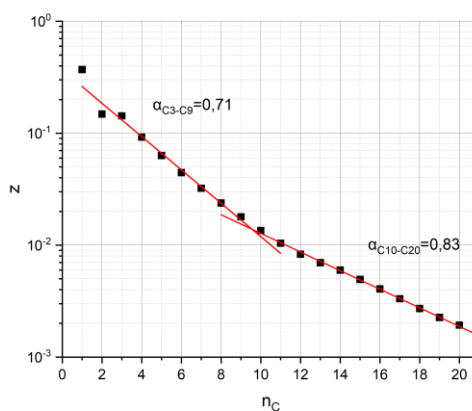


Рис. 1. Распределение АШФ для CO -ФТ на железном катализаторе ($T=300^\circ\text{C}$, $P=1\text{МПа}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=3$).

В настоящей работе разработана новая механистическая модель на основании расчетных представлений об элементарных стадиях процесса CO_2 -ФТ [2, 3], которая предполагает наличие одного активного центра, на котором осуществляются последовательные стадии конверсии CO_2 с образованием CO и рост углеводородной цепи по модифицированному алкильному механизму. Для описания адсорбции реагентов принята модель Ленгмюра-Хишельвуда.

Предполагается, что адсорбция газов CO_2 , H_2 , H_2O и CO находится в равновесии. H_2 и H_2O адсорбируются диссоциативно с образованием соединений H и OH , связанных с поверхностью, CO и CO_2 адсорбируются ассоциативно. Адсорбированные CO_2 и H затем вступают в обратную реакцию водяного газа (табл. 1).

Таблица 1. Элементарные стадии обратной реакции водяного газа; * — адсорбированные соединения, θ — участок свободной поверхности.

Описание	Реакция
Адсорбция	$\text{CO}_2 + \theta \xrightleftharpoons{K_{\text{CO}_2}} \text{CO}_2^*$
	$\text{CO} + \theta \xrightleftharpoons{K_{\text{CO}}} \text{CO}^*$
	$\text{H}_2\text{O} + 2\theta \xrightleftharpoons{K_{\text{H}_2\text{O}}} \text{H}^* + \text{OH}^*$
	$\text{H}_2 + 2\theta \xrightleftharpoons{K_{\text{H}_2}} 2\text{H}^*$
Обратная реакция водяного газа	$\text{CO}_2^* + \text{H}^* \xrightleftharpoons{k_{-R}/k_R} \text{CO}^* + \text{OH}^*$

В результате гидрирования CO на поверхности катализатора образуется промежуточное соединение CH , выступающее в качестве элемента роста цепи. Каждая растущая цепь состоит из разных видов (форм) углеводородных звеньев, которые способны вступать в различные реакции гидрирования или роста в зависимости от количества, образованных связей с другими формами (рис. 2).

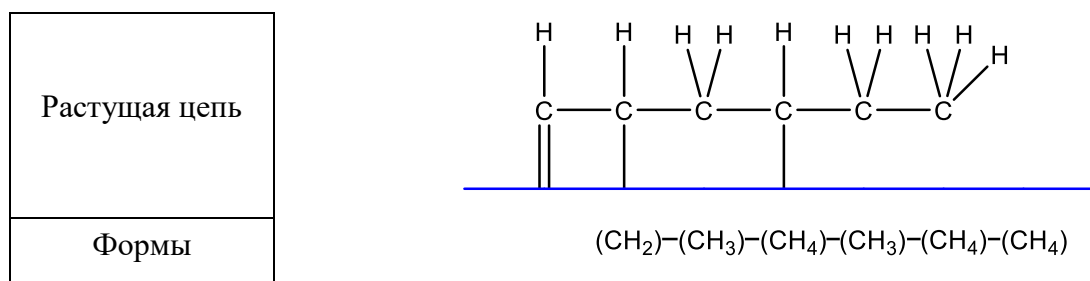


Рис. 2. Пример растущей углеводородной цепи и ее представление в виде цепочки углеводородных форм.

Целевые продукты реакции (n -алканы и α -олефины) образуются в результате отщепления определенных конфигураций растущих цепей, представленных на рис.3.

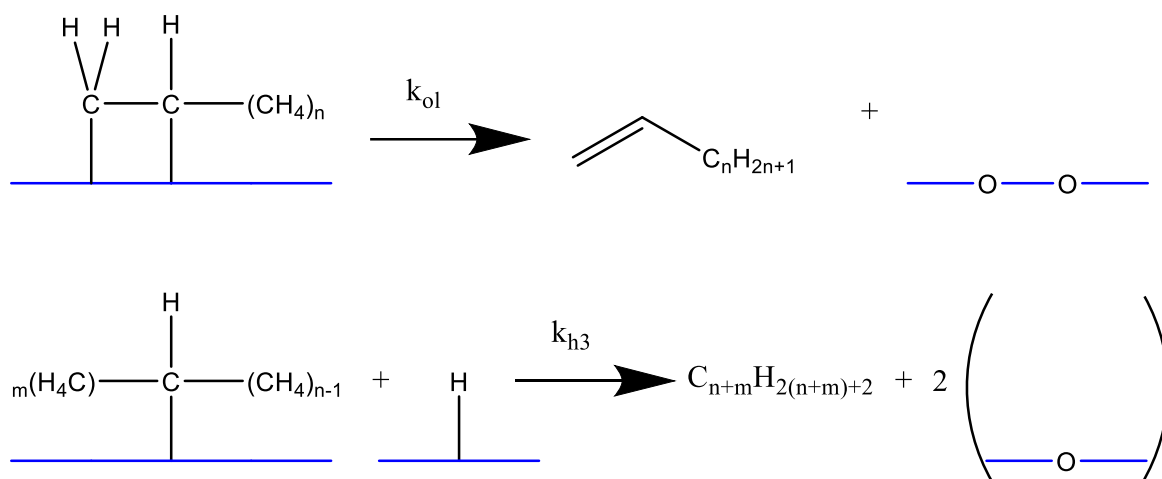


Рис. 3. Реакции образования *n*-алканов и α -олефинов из растущих углеводородных цепей на поверхности катализатора.

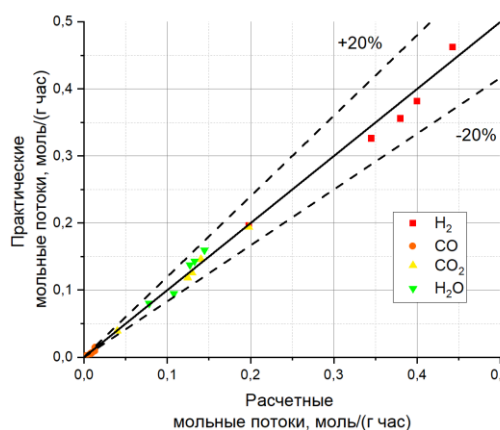
Таким образом для описания полного пути превращения промежуточного соединения CH в *n*-алканы и α -олефины любой длины через элементарные стадии гидрирования и роста определили 6 реакций (табл. 2).

Таблица 2. Реакции для описания превращения CH в *n*-алканы и α -олефины; * — адсорбированные соединения, θ — участок свободной поверхности.

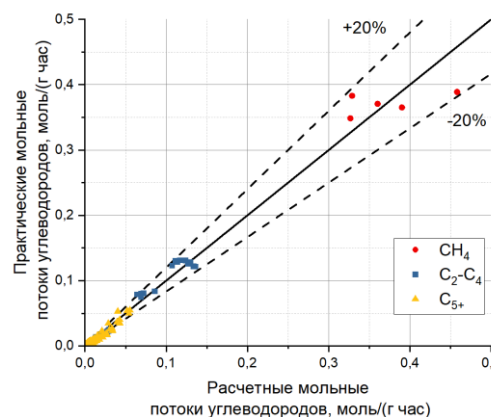
Описание	Реакция
Гидрирование	$(CH)^* + H^* \xrightarrow{k_{h1}} (CH_2)^* + \theta$
	$(CH_2)^* + H^* \xrightarrow{k_{h2}} (CH_3)^* + \theta$
	$(CH_3)^* + H^* \xrightarrow{k_{h3}} (CH_4)^* + \theta$
Рост	$(CH)^* + (CH)^* \xrightarrow{k_{11}} (CH_2)^* - (CH_2)^*$
	$(CH)^* + (CH_2)^* \xrightarrow{k_{12}} (CH_2)^* - (CH_3)^*$
Образование <i>n</i> -алканов	$(CH_4)_m^* - (CH_3)^* - (CH_4)_{n-1}^* + H^* \xrightarrow{k_{h3}} C_{n+m}H_{2(n+m)+2} + 2\theta$
Образование α -олефинов	$(CH_3)^* - (CH_3)^* - (CH_4)_n^* \xrightarrow{k_{ol}} CH_2 = CH - C_nH_{2n+1} + 2\theta$

Значения констант скорости и адсорбции рассчитывались в ходе решения обратной задачи химической кинетики путем минимизации суммы квадратов абсолютных отклонений расчетных значений мольных потоков от экспериментальных значений с помощью генетического алгоритма и метода Левенберга-Марквардта, реализованных на языке программирования Python.

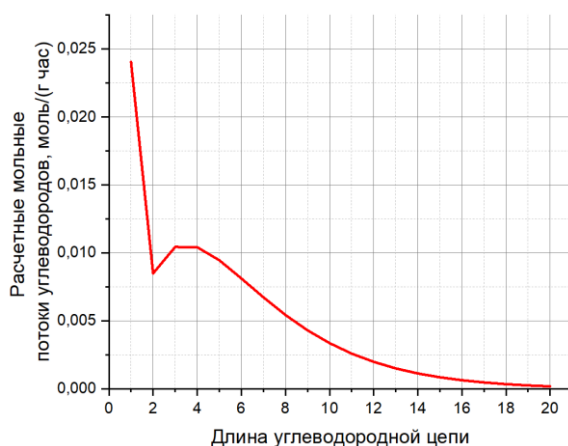
Предложенная модель с найденными кинетическими параметрами позволила описать массив данных с ошибкой менее 20 отн.% и распределение продуктов в соответствии с экспериментом (рис. 4).



(A)



(B)



(C)

Рис. 4. Корреляция экспериментальных и расчетных значений **(A)** мольных потоков для H_2 , CO , CO_2 , H_2O ; **(B)** мольных потоков углеводородов; **(C)** Зависимость мольных потоков углеводородов от длины цепи.

Работа выполнена в рамках ГосЗадания ИИХС РАН.

Литература

1. Brübach L., Hodonj D., Biffar L., Pfeifer P. Detailed kinetic modeling of CO_2 -based Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysts*. 2022. V. 12(6). P. 630, DOI: [10.3390/catal12060630](https://doi.org/10.3390/catal12060630)
2. Ojeda M., Nabar R., Nilekar A. U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E., CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis // *Journal of Catalysis*. V. 272(2). P. 287—297. DOI: [10.1016/j.jcat.2010.04.012](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.012)
3. Van Santen R.A., Markvoort A.J., Filot I.A.W., Ghouri M.M., Hensen E.J.M. Mechanism and microkinetics of the Fischer–Tropsch reaction // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. V. 15(40). P. 17038. DOI: [10.1039/c3cp52506f](https://doi.org/10.1039/c3cp52506f)

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ CO₂ В ПРИСУТСТВИИ
РОДИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ**
Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Максимов А.Л.
**LOW-TEMPERATURE HYDROGENATION OF CO₂ IN THE PRESENCE OF
RHODIUM COMPLEXES**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: nvk@ips.ac.ru

Современная деятельность человека, связанная со сжиганием и переработкой ископаемых источников углеводородов, привела к росту антропогенных выбросов диоксида углерода - «парникового» газа [1, 2]. Уровень CO₂ в атмосфере, увеличился, по сравнению с доиндустриальной эпохой, ~ на 70% [3, 4]. В связи с этим улавливание и утилизация диоксида углерода является эффективным техническим решением проблемы избыточной концентрации CO₂ в воздухе.

К настоящему времени разработано большое количество технологий (абсорбционных, адсорбционных, мембранных и др. [1—5]), обеспечивающих снижение антропогенной эмиссии CO₂ за счет эффективного (на 80—99%) извлечения диоксида углерода из отходящих газов промышленных установок (химических, энергетических и др.). Однако существует проблема утилизации извлеченного CO₂, так как число таких технологических процессов весьма ограничено. В связи с этим, перед химиками остро стоит задача разработки новых методов получения ценных химических соединений на основе диоксида углерода.

В последние годы активно разрабатываются различные процессы гидрирования диоксида углерода с получением ценных химических продуктов (метанола и диметилового эфира, муравьиной кислоты и ее производных, этанола и др. высших спиртов). Однако из-за высокой стоимости водорода большинство этих процессов сегодня неконкурентоспособны промышленным методам. Наименее затратны, с точки зрения использования водорода, синтезы с получением муравьиной кислоты (МК): в них на одну молекулу CO₂ расходуется только 1 молекула водорода (по реакции:



При этом, без потери кислорода образуется ценное кислородсодержащее соединение HCOOH, которое широко используется на фармацевтических фабриках, кожевенных заводах, в целлюлозной промышленности, в сельском хозяйстве, в производствах пентаэритрита и различных растворителей.

Метилформиат, (МФ) по сравнению с муравьиной кислотой, является более перспективным жидким материалом для хранения и переноса водорода в современных

процессах «зеленой» энергетики. Молекула МФ содержит ~ в два раза больше водорода, а производство H_2 из МФ, при использовании соответствующих катализаторов, происходит в очень мягких условиях и значительно быстрее, чем при разложении муравьиной кислоты. К тому же МФ, в отличие от МК, не обладает коррозионными свойствами. Кроме того, МФ крупнотоннажный продукт нефтехимии: мировая мощность его производства превышает 6 млн m^3 в год.

Чтобы сместить равновесие реакции, в реакционную среду добавляют органические или неорганические основания (амины, аминокислоты, спирты, щелочи, карбонаты щелочных металлов и др.), связывающие муравьиную кислоту в формиатный продукт, например, по реакции взаимодействия $HCOOH$ с триэтиламином



благодаря чему удастся получить из CO_2 формиаты с выходами свыше 95% [6]. Реакция протекает в присутствии комплексов разного состава - на основе благородных и неблагородных металлов (иридия, родия, рутения, палладия, никеля, кобальта, железа, меди, марганца). Такие системы перспективны и с экономической точки зрения, так как гомогенный каталитический процесс легко объединить с «мокрой» абсорбционной газоочисткой: диоксид углерода, извлеченный из газовых потоков и поглощенный аминосодержащими растворами, можно непосредственно конвертировать в муравьиную кислоту (формиаты) или метанол, что исключает энергозатратные стадии десорбции и компремирования CO_2 , необходимые при традиционных подходах с отдельными процессами газоочистки и каталитической реакции.

Вместе с тем, к настоящему времени исследователями разработано большое число гетерогенно-каталитических процессов гидрирования диоксида углерода с получением $MeOH$, MF , FA . Но их коммерциализация затруднена из-за низких конверсий CO_2 (4—7.5%) вследствие высокотемпературного режима ($\leq 140^\circ C$), который не соответствует термодинамическим характеристикам экзотермических реакций (рис. 1).

В гидрировании CO_2 при столь низких температурах эффективны только комплексы родия, и, на наш взгляд, каталитические процессы с применением родиевых систем заслуживают большего внимания исследователей, так как они могут быть реализованы даже без внешнего нагрева и их проще совместить с современными «мокрыми» процессами газовой очистки.

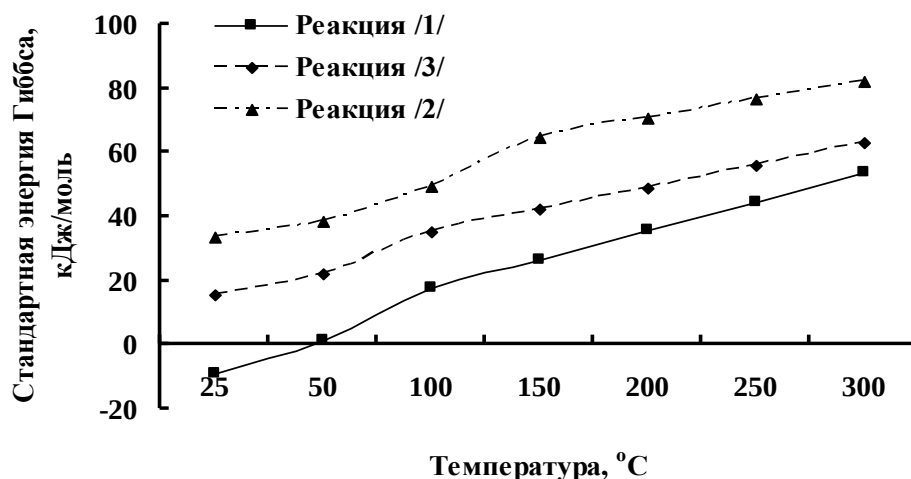


Рис. 1. Зависимость стандартной энергии Гиббса (ΔG^0) от температуры для реакций:

/1/ ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^0_{298} = -49.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), /2/ ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{HCOOH}$, $\Delta H^0_{298} = -31.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), /3/ ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{OCHO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^0_{298} = -17.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). (При расчетах учитывали агрегатное состояние вещества при заданной температуре).

В настоящем докладе обобщены и проанализированы литературные и новые экспериментальные данные, касающиеся гидрирования диоксида углерода с образованием муравьиной кислоты, метанола и метилформиата в мягких условиях в присутствии родиевых комплексов. Выявлены ключевые характеристики родиевых катализаторов, влияющие на селективность образования метанола и метилформиата в условиях синтеза муравьиной кислоты из CO_2 и H_2 .

Работа выполнена за счет средств Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Ray B., Churipard S.R., Peter S.C. An overview of the materials and methodologies for CO_2 capture under humid conditions // *Journal of Materials Chemistry A*. 2021. V. 9(47). ID 26498. DOI: [10.1039/D1TA08862A](https://doi.org/10.1039/D1TA08862A)
2. Шешковас А.Ж., Веселовская Ж.В., Селищев Д.С., Козлов Д.В. Низкотемпературные композитные сорбенты CO_2 на основе аминокислотных соединений (Обзор) // *Журнал прикладной химии*. 2023. Т. 96(3). С. 226—244. DOI: [10.31857/S0044461823030015](https://doi.org/10.31857/S0044461823030015)
3. Olabi A.G., Alami A.H., Ayoub M., Aljaghoub H., Alasad Sh., Inayat A., Abdelkareem M.A., Chae K.-J., Sayed E.T. Membranes-based carbon capture: Recent progress, challenges, and their role in archieving the sustainable development goals // *Chemosphere*. 2023. V. 320. ID 137996. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2023.137996](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137996)

4. Gkotsis P., Peleka E., Zouboulis A. membrane-based technologies for post-combustion CO₂ capture from flue gases: recent progress in commonly employed membrane materials // *Membranes*. 2023. V. 13(12). P. 898. DOI: [10.3390/membranes13120898](https://doi.org/10.3390/membranes13120898)
5. Баженов С.Д., Алентьев А.Ю., Шалыгин М.Г., Борисов И.Л., Анохина Т.С. Мембранное газоразделение: Современное состояние и перспективы // *Научный журнал Российского газового общества*. 2024. Т. 43(1). С. 108—121.
6. Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Kremleva E.V., Slivinskii E.V. Hydrogenation of carbon dioxide in the presence of rhodium catalysts // *Russian Chemical Bulletin*. 2004. Vol. 53(11). P. 2542—2545. DOI: [10.1007/s11172-005-0151-5](https://doi.org/10.1007/s11172-005-0151-5)

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ К-ПРОМОТИРОВАННЫХ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ GFC КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ С
УЧАСТИЕМ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА**

Лазаренко А.С., Крючкова Т.А., Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г.

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF K-PROMOTED PEROVSKITE-LIKE GFC
CATALYSTS FOR CARBON OXIDE REACTIONS**

Российский Университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва, Россия

E-mail: alisa.grin2012@gmail.com

Химическая переработка оксидов углерода, таких как CO и CO₂, является актуальной задачей в контексте развития технологий устойчивой энергетики и сокращения выбросов парниковых газов. Одним из перспективных направлений в данной области является использование перовскитоподобных катализаторов, обладающих высокой термической стабильностью, структурной гибкостью и возможностью целенаправленной модификации свойств за счёт введения различных допантов [1, 2].

В данной работе представлены результаты комплексного исследования перовскитоподобных оксидных систем на основе ферритов и кобальтитов гадолиния, модифицированных калием, с целью установления влияния допирования и варьирования состава на их физико-химические и каталитические свойства. Основное внимание уделено оксидам состава перовскита Gd_{1-x}K_xFe_{1-y}Co_yO₃ и их поведению в процессе гидрирования оксидов углерода (CO и CO₂) в различных соотношениях газов. Перовскитоподобные сложные оксиды Gd_{1-x}K_xFeO₃, Gd_{1-x}K_xCoO₃ и Gd_{1-x}K_xFe_{0,5}Co_{0,5}O₃ (x = 0.01; 0.05) были синтезированы золь-гель методом.

Структурно-фазовые и физико-химические характеристики материалов исследованы с использованием рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФСА), инфракрасной спектроскопии (ИК), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также определением кислородной нестехиометрии. Установлено, что все образцы кристаллизуются в орторомбической структуре, характерной для перовскитов, при этом замещение железа кобальтом в В-позиции приводит к искажению кристаллической решётки и изменению её параметров.

Показано, что все исследуемые оксиды обладают кислородной нестехиометрией, возникающей вследствие частичного восстановления металлов в В-позиции перовскитной структуры. Алиовалентное замещение калием способствует увеличению концентрации кислородных вакансий и изменению валентного состояния катионов Fe и Co, что оказывает значительное влияние на их каталитические свойства.

Каталитическая активность полученных материалов была изучена в реакциях гидрирования CO и CO₂. Установлено, что процесс протекает через стадию обратной реакции сдвига водяного газа с образованием CO и его последующего превращения в углеводороды различной степени насыщенности — олефины и парафины. В ходе исследований выявлено, что состав катализаторов, концентрация кислородных вакансий и соотношение восстановленных и окисленных форм металлов В-позиции являются ключевыми факторами, определяющими их адсорбционные и каталитические характеристики. Особый интерес представляет катализатор с эквимольным содержанием железа и кобальта, который демонстрирует выраженный синергетический эффект как в отношении активности, так и селективности к образованию лёгких олефинов (C₂–C₃), что связано с оптимальным балансом между числом кислородных вакансий и соотношением Fe²⁺/Fe³⁺ и Co²⁺/Co³⁺. Наличие в перовскитной структуре ионов калия приводит к ещё большему увеличению концентрации кислородных вакансий, возникновению электронных дырок и формированию смешанных валентных состояний В-металлов, что в совокупности благоприятствует выборочному образованию ценных углеводородов в условиях синтеза Фишера–Тропша.

Таким образом, проведённые исследования демонстрируют, что целенаправленная модификация состава и структуры перовскитоподобных оксидов открывает широкие возможности для создания эффективных и селективных катализаторов, применимых в процессах конверсии оксидов углерода в синтетические углеводороды, способствуя развитию технологий устойчивой химии и ресурсосбережения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24–29-00341, <https://rscf.ru/project/24-29-00341>

Литература

1. Zhou W., Cheng K., Kang J., Zhou Ch., Subramanian V., Zhang Q., Wang Y. New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO₂ into hydrocarbon chemicals and fuels // Chemical Society Reviews. 2019. V. 48. P. 3193–3228. DOI: [10.1039/C8CS00502H](https://doi.org/10.1039/C8CS00502H)
2. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С. Новые подходы к получению легких олефинов из газового сырья // НефтеГазоХимия. 2016. № 2. С. 38–46.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ
МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЕЙ**

Любавина В.В., Сотникова А.Е., Иванцов М.И.

**PRODUCTION OF HYDROGEN BY CATALYTIC DECOMPOSITION IN THE
PRESENCE OF BIOCHAR-BASED CATALYSIS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: lubavina_v_v@ips.ac.ru

Популярность водородной энергетики с каждым годом увеличивается в силу того, что современные источники энергии, а именно газ, уголь и нефть, оставляют много углеродного следа при их переработке [1]. Водородная энергетика является экологически чистым способом получения энергии и сырья для различных технологических процессов и способствует сокращению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу [2].

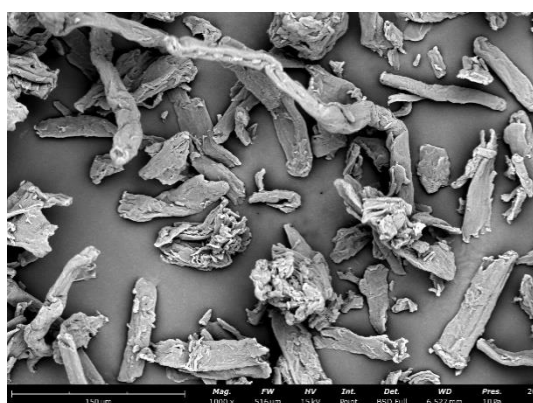
Наиболее распространенные методы получения водорода, а именно: паровая конверсия метана, электролиз воды, пиролиз метана, газификация угля – имеют недостатки, которые негативно влияют на экологическую ситуацию, экономическую эффективность и качество целевого продукта. Альтернативным методом получения водорода без выделения CO_x является каталитическое разложение метана. Метод каталитического разложения метана позволяет получать два ценных продукта: чистый водород и углеродные материалы [3].

Углеродные материалы используются в реакции разложения метана уже более ста лет, демонстрируя высокую стабильность при высоких температурах. Хотя рабочие температуры углеродных катализаторов несколько выше, чем у металлических катализаторов, они становятся все более востребованными благодаря своей доступности и низкой стоимости, химической и термической стабильности [4]. В данной работе были синтезированы углеродные материалы такие как биоугли, а также были синтезированы Fe/C- и Ni/C-содержащие катализаторы, носителем для которых служит биоуголь.

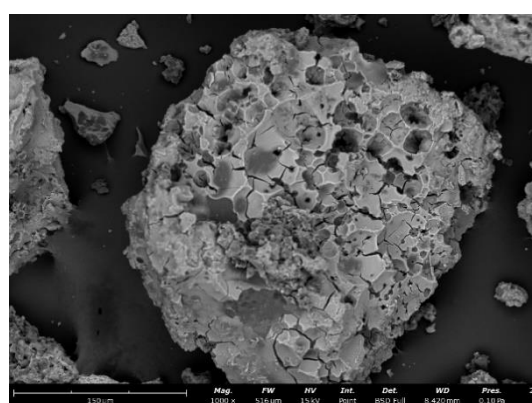
Биоугли были получены методом гидротермальной карбонизации целлюлозы (ГТК) при температурах 190—250°C. Сырье (микrokристаллическая целлюлоза) массой 30 г смешивали с водой в массовом отношении 1/4 на сухое сырье и помещали в реактор. Реактор выдерживался в изотермическом режиме 24 ч. Затем полученную суспензию разделяли на фильтре на твердый остаток и жидкость (размер пор фильтровальной бумаги 3—5 мкм). Сушку твердого остатка осуществляли при 105°C в течение 24 ч. Получены твердые остатки ГТК целлюлозы при 190°C, 210°C, 230°C и 250°C.

Полученные углеродные материалы (биоугли) были также пропитаны методом по влагоемкости нонагидратом нитрата железа (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и гексагидратом нитрата никеля (II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), растворенных в водно-спиртовом растворе (1:1 об.). После полного высыхания образцы были подвержены термической обработке в токе инертного газа.

Катализаторы на основе биоуглей показывают высокую удельную поверхность, по сравнению с исходной целлюлозой, на образце, синтезированном при температуре 190°C , и она составляет $61 \text{ м}^2/\text{г}$. На рис. 1 представлены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходной целлюлозы и биоугля, синтезированного при температуре 190°C .



(а)



(б)

Рис. 1 Сканирующая электронная микроскопия: а) целлюлоза; б) биоуголь, синтезированный при температуре 190°C .

В процессе разложения метана углеродные катализаторы достигают максимальную конверсию метана при температуре 900°C на образце, синтезированном при температуре 210°C , которая составляет 13%. Fe/C-содержащие катализаторы достигают максимальную конверсию метана при температуре 700°C на образце, синтезированном при температуре 230°C , которая составляет 53%. Ni/C-содержащие катализаторы являются наиболее активными, так как конверсия метана при температуре 850°C составляет 90% на образце, синтезированном при температуре 190°C .

На рис. 2 представлен график зависимости конверсии метана от температуры процесса разложения метана на углеродных катализаторах, пропитанных нитратом Ni.

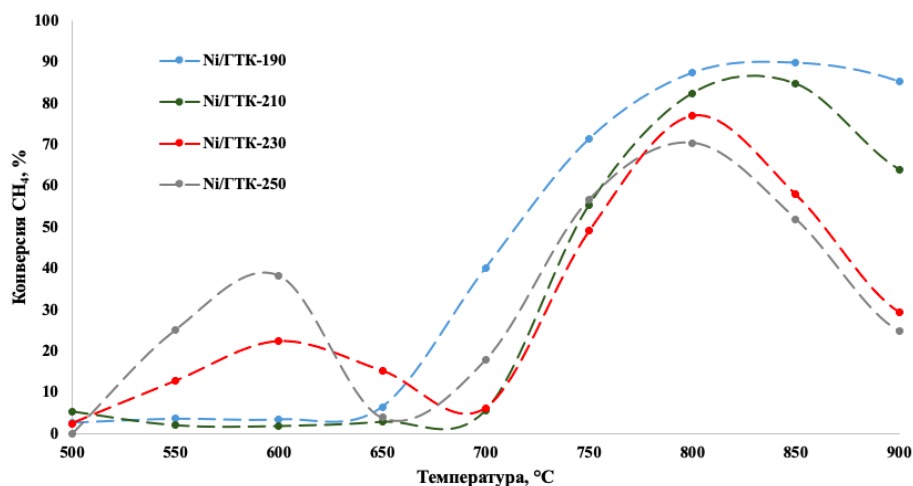


Рис. 2 Зависимость конверсии метана от температуры процесса разложения метана.

Ni/C-содержащие катализаторы показывают наиболее лучшие результаты, так как Ni является наиболее активным металлом в процессе разложения метана [5].

На рис.3 представлен снимок просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) углеродного продукта.

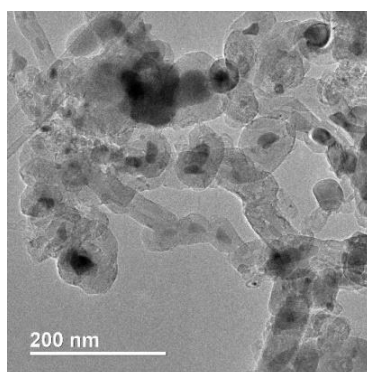


Рис. 3. ПЭМ углеродного продукта.

На рис. 3 можно наблюдать образование углеродных нанотрубок, которые характеризуются высоким отношением длины к диаметру трубок.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН.

Литература

1. Zhou Y., Wang Y., Yang M. Optimal integration of renewable energy in refinery hydrogen management systems: Energy storage and direct utilization // *Energy Conversion and Management*. 2024. V. 304. ID 118223. DOI: [10.1016/j.enconman.2024.118223](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118223)
2. Alshawaf M., van Haute M., Alsayegh O., Constantinou A., Dewil R., Bellotti D., Barberis S., Rivarolo M., Magistri L., Massardo F., Al-Qassimi M., Al-Salem S.M. Hydrogen energy prospects in Gulf cooperation council states: Opportunities and challenges // *Renewable*

- and Sustainable Energy Reviews*. 2025. V. 212. ID 115421. DOI: [10.1016/j.rser.2025.115421](https://doi.org/10.1016/j.rser.2025.115421)
3. Hamdani I.R., Ahmad A., Chulliyil H.M., Srinivasakannan Ch., Shoaibi A.A, Hossain M.M. Thermocatalytic decomposition of methane: a review on carbon-based catalysts // *ACS Omega*. 2023. Vol. 8(32). P. 28945. DOI: [10.1021/acsomega.3c01936](https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01936)
 4. Bibak F., Meshkani F. Promotion effect of the rare earth metals (cerium, lanthanum, and yttrium) on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst fabricate via the neoteric one-pot hydrothermal method for methane decomposition // *Fuel*. 2024. V. 366. ID 131048. DOI: [10.1016/j.fuel.2024.131048](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131048)
 5. Sotnikova A., Ivantsov M., Kulikov A. Influence of MgO promotion to Ni-based composites in hydrogen production methane decomposition process // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. V. 57. P. 1208—1220. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2024.01.123](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.01.123)

ГИДРИРОВАНИЕ CO_2 В РАСТВОРАХ АБСОРБЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

Макеева Д.А.^{1,2}, Куликов Л.А.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹

HYDROGENATION OF CO_2 IN ABSORBENT SOLUTIONS USING CATALYSTS BASED ON POROUS AROMATIC FRAMEWORKS

¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

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

E-mail: daria.makeeva@chemistry.msu.ru

Высокая концентрация CO_2 в атмосфере является одной из основных причин глобального потепления и закисления океанов. Снизить ее можно, с одной стороны, за счет повышения эффективности энергосбережения и использования ископаемых топлив, а с другой — за счет улавливания углекислого газа и его дальнейшего превращения в топлива, химикаты и материалы. Основной технологией улавливания CO_2 в настоящее время является его абсорбция растворами аминов [1]. Одним из недостатков данного метода является энергозатратное выделение CO_2 и дальнейшее его компримирование. В связи с этим перспективным представляется прямое каталитическое гидрирование CO_2 в метанол в растворах абсорбентов.

Данная работа посвящена изучению процесса гидрирования CO_2 в растворах абсорбентов (этиленгликоль (ЭГ), триэтиламин (ТЭА)) с использованием катализаторов на основе наночастиц In, Cu-Zn и Cu-Pd, иммобилизованных в структуру пористых ароматических каркасов (Porous Aromatic Frameworks, PAF) — трехмерных материалов, состоящих из соединенных друг с другом ковалентными С—С связями ароматических колец (рис. 1). Широкий выбор мономеров и условий синтеза PAF позволяет регулировать текстурные характеристики носителя, расположение в нем функциональных групп, массоперенос реагентов и продуктов, морфологию инкапсулированных частиц, эффективность их стабилизации и каталитические свойства [2].

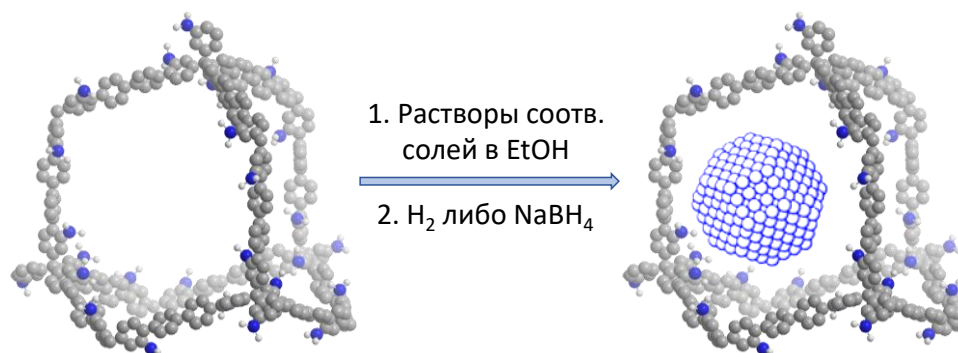


Рис. 1. Схема синтеза катализаторов на основе пористых ароматических каркасов.

На первом этапе работы с использованием кросс-сочетания Сузуки-Мияуры синтезировали материал PAF-20. Далее путем его последовательной обработки смесью азотной и трифторуксусной кислот и восстановления хлоридом олова (II) в ТГФ получали модифицированный аминогруппами материал PAF-20-NH₂. Синтез катализаторов осуществляли в две стадии: прежде всего проводили пропитку носителя спиртовыми растворами соответствующих солей, а затем восстановление в токе водорода при 300°C в течение 2 ч (табл. 1).

Таблица 1. Синтезированные в работе катализаторы.

№	Катализатор	Содерж. и соотн. металлов, масс. %	Прекурсоры
1	In-PAF-20	5	In(NO ₃) ₃ x H ₂ O
2	In-PAF-20-NH ₂		
3	CuZn-PAF-20	10 Cu/M = 7/3	Cu(OAc) ₂ Zn(NO ₃) ₂ x 6H ₂ O
4	CuZn-PAF-20-NH ₂		
5	CuPd-PAF-20-NH ₂		Cu(OAc) ₂ , PdCl ₂

Все полученные в работе катализаторы были испытаны в гидрировании CO₂ в системе ЭГ/ТГФ (рис. 2а). Монометаллические катализаторы на основе In демонстрировали более высокую удельную активность по сравнению с биметаллическими системами, среди которых удельная активность снижалась в ряду CuZn-PAF-20-NH₂ > CuPd-PAF-20-NH₂ ≈ CuZn-PAF-20. Следует отметить, что во всех случаях катализаторы на основе модифицированных азотсодержащих материалов оказывались более активными, вероятно, ввиду дополнительного улавливания CO₂ аминогруппами носителя.

Поскольку Cu-Zn-катализаторы в настоящее время являются одними из наиболее изученных и широко используемых систем в гидрировании CO₂ [3], дальнейшее исследование влияния абсорбентов было решено проводить с использованием CuZn-PAF-20-NH₂ (рис. 2б). Прежде всего в качестве абсорбента был испытан триэтиламин. В системе ТЭА/ТГФ удалось добиться почти двукратного увеличения удельной активности CuZn-PAF-20-NH₂ с 90 до 159 г(МeОН)/кг(М)/ч. Кроме того, на примере системы ЭГ/ТГФ была исследована стратегия предварительного насыщения CO₂, использование которой, однако, привело к снижению удельной активности катализатора с 90 до 63 г(МeОН)/кг(М)/ч.

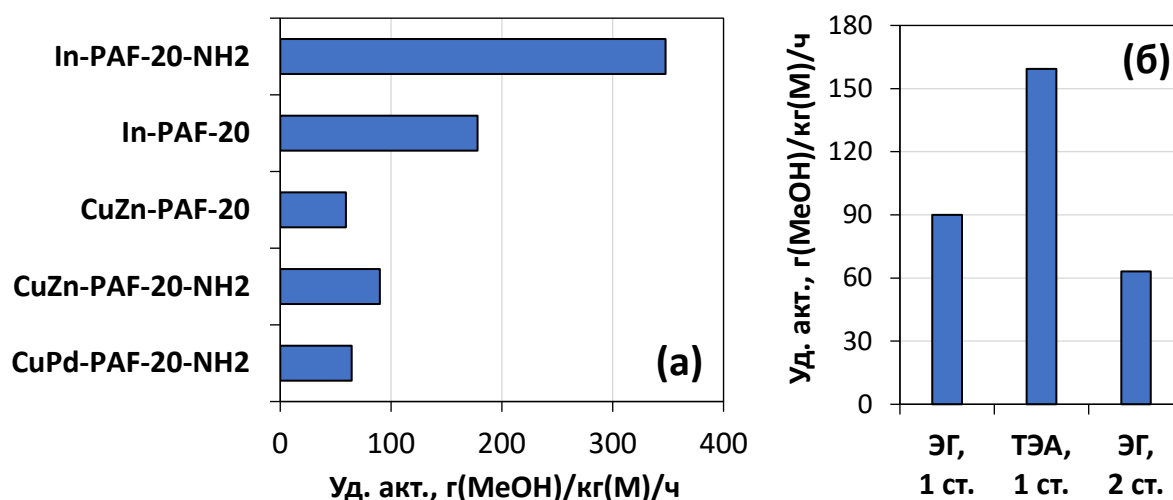


Рис. 2. Удельная активность гидрирования CO₂ в метанол при использовании (а) полученных в работе катализаторов в растворе ЭГ/ТГФ, (б) катализатора CuZn-PAF-20-NH₂ в растворах ЭГ/ТГФ и ТЭА/ТГФ. Условия реакции: 15 мг кат., 100 мкл абсорбента, 4.5 мл ТГФ, 250°C, 4 МПа (CO₂/H₂ = 1:3), 6 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (соглашение № 075-15-2024-547 от 24.04.2024).

Литература

1. Heldebrant D.J., Koech P.K., Glezakou V.-A., Rousseau R., Malhotra D., Cantu D.C. Water-lean solvents for post-combustion CO₂ capture: Fundamentals, uncertainties, opportunities, and outlook // *Chemical Reviews*. 2017. V. 117. P. 9594—9624. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00768](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00768)
2. Makeeva D.A., Kulikov L.A., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Molecular Catalysis*. 2022. V. 517. ID 112012. DOI: [10.1016/j.mcat.2021.112012](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112012)
3. Максимов А.Л., Белецкая И.П. Диоксид углерода и «метанольная» экономика: достижения в каталитическом синтезе метанола из CO₂ // *Успехи химии*. 2024. Т. 93(1). RCR5101. DOI: [10.59761/RCR5101](https://doi.org/10.59761/RCR5101)

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ
Максимчук М.Э.^{1,2}, Кнерельман Е.И.¹, Фокин И.Г.¹, Седов И.В.¹
STUDY OF METHANE ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON

¹ ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка

² МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

E-mail: maksimchukme@icp.ac.ru

Основным ограничением в практическом применении природного газа в качестве топлива, в частности топлива для автотранспорта, являются недостаточно ёмкие и безопасные системы хранения. Несмотря на ряд преимуществ, повсеместно используемые в настоящее время системы хранения природного газа — в сжатом (компримированном — КПП) и в сжиженном состоянии — имеют ряд существенных недостатков, связанных, например, с низкой энергоэффективностью и высокой материалоёмкостью. Поэтому в настоящее время активно проводятся исследования, направленные на создание альтернативных методов хранения природного газа, наибольший интерес из них представляют адсорбционные системы хранения метана. Такие системы могут работать при комнатной температуре и при низких давлениях (обычно до 3.5 МПа), при этом эффективность запасаения газа во много раз выше, чем для систем КПП при тех же условиях.

При создании адсорбционных систем исследователи ориентируются на критерии DOE, ранее сформулированные в специальной программе MOVE, нацеленной на разработку адсорбционных систем запасаения метана (основного компонента природного газа) с целью его использования в топливных баках автомобилей. Согласно критериям DOE, целевые показатели хранения CH_4 соответствуют плотности энергии КПП при 250 бар и 298 К (9.2 МДж/л) и при 65 бар и 298 К в пересчёте на стандартные условия (СТД) составляют 700 $\text{см}^3/\text{г}$ — гравиметрическая ёмкость и 263 $\text{см}^3/\text{см}^3$ — объемная ёмкость [1].

В качестве сорбентов в настоящее время рассматривается целый ряд высокопористых материалов, включая МОФы, органические полимерные сетки, различные композиционные материалы [2]. Но в первую очередь внимание исследователей привлекают углеродные материалы и среди них — активированные угли, обладающие относительной простотой получения, в том числе в промышленных масштабах, стабильностью и невысокой стоимостью. Активированные угли имеют высокую удельную поверхность, развитую системой пор, что обуславливает их хорошие сорбционные свойства.

Целью настоящей работы было исследование поровых характеристик и сорбционных свойств ряда коммерческих активированных углей и возможности их использования в качестве потенциальных сорбентов метана.

Величины удельной поверхности и объёма пор, в том числе микропор, определяли статическим объёмометрическим методом по низкотемпературной сорбции азота на приборе Autosorb-1 (Quantachrome, США) [3].

Таблица 1. Результаты определения удельной поверхности и пористости образцов активированных углей (АУ).

Образец	Источник	$S_{уд},$ м ² /г	$V_{пор},$ см ³ /г	$V_{микропор},$ см ³ /г	$S_{микропор},$ м ² /г	$S_{внешняя},$ м ² /г
СКТ-3	Торф	1561	0.85	0.59	1427	134
ФАС-Э	Фурфурол	1225	1.06	0.46	1120	105
БАУ-А	Древесина берёзы	768	0.45	0.25	611	157
Углеродные молекулярные.сит а УМС	Каменный уголь	1030	0.53	0.43	963	67
АГ-3	Каменно-угольная пыль	801	0.47	0.29	642	159
МЕКС	Косточки вишни	669	0.38	0.23	533	136
Silcarbon	Кокосовая скорлупа	822	0.47	0.33	740	83

Как видно из результатов, представленных в табл. 1, все исследованные угли обладают развитой структурой пор, в основном представленной микропорами и мелкими мезопорами. Это обуславливает высокие значения их удельной поверхности, для активированных углей СКТ-3, ФАС-Э и УМС превосходящих 1000 м²/г.

Следовательно, данные угли могут обладать высокой сорбционной способностью, в частности, по отношению к метану.

Для исследования поглощения метана была разработана и собрана экспериментальная установка, позволяющая проводить адсорбцию и десорбцию газа при давлениях до 70 бар. Схема установки представлена на рис. 1.

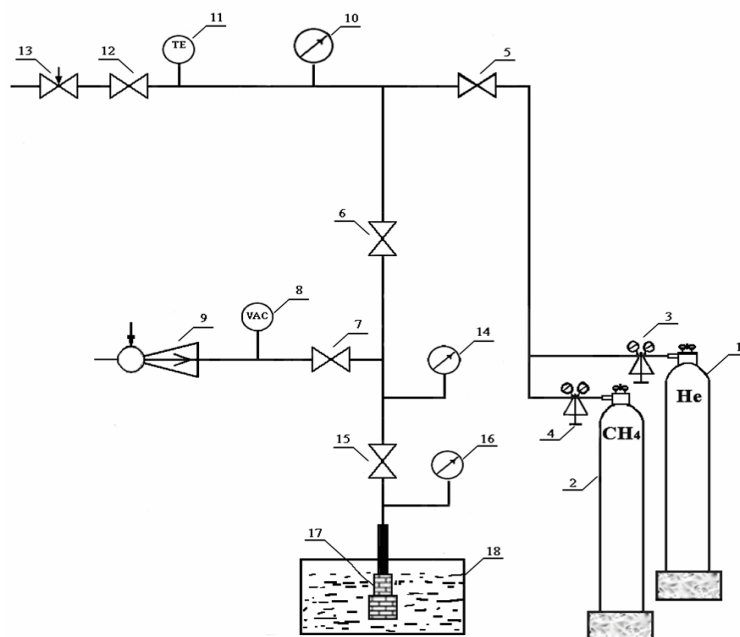


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для сорбции метана при давлениях до 70 бар: 1 — баллон с гелием, 2 — баллон с метаном, 3, 4 — редукторы, 5, 6, 7, 12, 15 — шаровые краны, 13, 21 — вентили тонкой регулировки (игольчатые краны), 8 — вакуумметр, 9 — вакуумный насос, 10 — образцовый манометр, 11 — датчик температуры с термопарой, 14, 16 — датчики давления с компьютерным интерфейсом, 17 — станция измерения с измерительной (или калибровочной) ячейкой, 18 — термостат.

Отработку методики исследования адсорбции-десорбции метана при давлениях выше атмосферного проводили на активированном угле ФАС-Э. Была достигнута сходимость результатов трёх независимых измерений. Кроме того, проведённые опыты показали, что изотермы адсорбции метана до 70 бар являются плавным продолжением кривых адсорбции метана при давлениях до 1 атм., полученных до этого на приборе Autosorb-1.

На данной установке была исследована сорбция метана на образцах промышленных углей при давлениях до 65 бар. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты сорбции метана при давлениях до 65 бар и температуре 25 °С на образцах активированных углей.

Образец	Насыпной вес сорбента, $d, \text{г/см}^3$	Удельный объём адсорбированного метана, V_{CH_4} (СТД) при 25 °С, 65 бар	
		$\text{см}^3 \text{CH}_4 / \text{г}$ сорбента	$\text{см}^3 \text{CH}_4 / \text{см}^3$ сорбента
СКТ-3	0.38	196.5	74.7
ФАС-Э	0.44	134.9	59.4
БАУ-А	0.18	129.9	23.4

УМС	0.45	123.2	55.4
АГ-3	0.45	108.7	48.9
МЕКС	0.38	89.5	34.0
Silcarbon	0.59	74.3	43.8

Удельный объем адсорбированного метана зависит, в основном, от количества (объема) микропор, общий объем пор образца влияет в меньшей степени. Уголь СКТ-3 обладал наибольшей величиной как гравиметрической, так и объемной ёмкости при 65 бар ($196.5 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 \text{ (СТД)/г}$ и $74.7 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 / \text{см}^3$, соответственно). Полученные данные свидетельствуют о возможности применения активированных углей для разработки адсорбционных систем хранения метана.

Работа выполнена по теме Государственного задания FFSG-2024-0016, № государственной регистрации 124020500064-2 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» ФИЦ ПХФ и МХ РАН (№ 77601).

Литература

1. DOE MOVE program. Methane opportunities for vehicular energy, advanced research project agency-energy. U.S. Dept. of Energy. Funding Opportunity No. DE-FOA-0000672. 2012. [сайт]. URL: <https://arpa-e.energy.gov/technologies/programs/move>.
2. Policicchio A., Filosa R., Abate S., Desiderio G., Colavita E. Activated carbon and metal organic framework as adsorbent for low-pressure methane storage applications: an overview // *Journal of Porous Materials*. 2017. V. 24. P. 905—922. DOI: [10.1007/s10934-016-0330-9](https://doi.org/10.1007/s10934-016-0330-9)
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. — М.: Мир, 1984. — 306 с.

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА
В C₂-УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ ОДНОАТОМНОГО РОДИЕВОГО
КАТАЛИЗАТОРА**

Панин А.А., Обухова Т.К., Колесниченко Н.В.

**LOW-TEMPERATURE OXIDATIVE METHANE CONVERSION TO C₂-
HYDROCARBONS ON A SINGLE ATOM RHODIUM CATALYST**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: panin@ips.ac.ru

Конверсия парниковых газов, таких как метан и CO₂, в ценные химические продукты является сложной задачей из-за высокой термодинамической и химической стойкости молекул обоих газов. В этой связи их взаимодействие в процессе окислительной углекислотной конверсии метана (ОКМ) протекает при очень высоких температурах [1]. В присутствии смешанных оксидных катализаторов прямая углекислотная конверсия метана в C₂-углеводороды возможна уже при температуре ниже 900°C [2]. В случае использования каталитической системы, в которой активные частицы платинового металла изолированы друг от друга за счет образования химической связи с подложкой (что обуславливает их одноатомное распределение), возможно достичь заметного снижения температуры для данного процесса [3, 4].

Помимо использования внешних факторов активации молекул метана и CO₂, таких как УФ-излучение, электрическое поле и дуговой разряд, существует альтернативный способ смягчения условий конверсии метана — использование гетерогенных катализаторов с одноатомным распределением благородных металлов, позволяющих активировать C—H связи метана при умеренных температурах. Большинство работ с таким подходом посвящено конверсии метана в оксигенаты, в то время, как исследований прямой конверсии метана в C₂-углеводороды на одноатомных катализаторах, известно немного.

Цель данной работы — оптимизация процесса низкотемпературной окислительной углекислотной конверсии метана в C₂-углеводороды в присутствии одноатомного родиевого цеолитного катализатора, а также оценка влияния металла-модификатора, состава исходного сырья и технологических параметров на выход целевых продуктов.

В ИНХС РАН исследовали окислительную конверсию метана на одноатомном родиевом цеолитном катализаторе Rh/HZ (где HZ — цеолит HZSM-5 после ультразвуковой обработки) с использованием сырья CH₄/CO₂, CH₄/O₂ и CH₄/CO₂/O₂. Ранее данный катализатор хорошо проявил себя в синтезе оксигенатов [6].

Эксперименты проводили на лабораторной установке в проточном (табл. 1) и проточно-циркуляционном газофазных режимах.

Таблица 1. Влияние состава исходной газовой смеси на выход C_2 УВ (450°C , 0.1 МПа, проточный режим).

Смесь	Компоненты исходной смеси, % мол.				Выход C_2 , мол. %
	CH_4	CO_2	O_2	N_2	
CH_4/CO_2	60	15	0	25	0
CH_4/O_2	60	0	5	35	≤ 0.01
$CH_4/CO_2/O_2$	60	15	5	20	1.03

Результаты экспериментов со смесью CH_4/CO_2 при температуре 450°C на катализаторе Rh/HZ показали его очень низкую активность. Для выяснения роли O_2 в реакции ОКМ было проведено сравнение каталитической активности Rh/HZ с использованием газовых смесей различного состава при 450°C и 0.1 МПа. При взаимодействии метана с O_2 образуются CO и CO_2 . При введении в данную смесь CO_2 наблюдается образование этана. По всей видимости, присутствие O_2 необходимо для инициирования диссоциации молекулы CO_2 на CO и адсорбированный [O], который далее отщепляет от молекулы метана водород, образуя метил и гидроксил, и последующей окислительной конденсации метила в этан.

Для повышения эффективности родиевого цеолитного катализатора было исследовано влияние природы дополнительного легирующего компонента (Mg, Cu, Zn) на выход этана в реакции ОКМ в проточном режиме (исходная смесь $CH_4/CO_2/O_2$) при $T = 450^\circ\text{C}$ и $P = 0.1$ МПа. Введение второго компонента во всех случаях способствовало повышению выхода этана на ~40% по сравнению с Rh/HZ. Наибольший выход C_2 -углеводородов был получен на катализаторе Rh-Zn/HZ, который дополнительно возрастает в 1.9 раза [5] в случае применения проточно-циркуляционного режима. Выход, достигнутый с использованием рециркуляции при 450°C , сопоставим с таковым в высокотемпературном процессе [2].

Повышение давления в интервале 0.1—3.0 МПа способствует резкому возрастанию выхода C_2 -углеводородов (в 1.8 раза). Дальнейший рост давления до 5.0 МПа оказывает незначительное влияние (Δ выхода менее 10%).

Исследования стабильности работы одноатомного цеолитного катализатора Rh-Zn/HZ были проведены при 3.0 МПа. Катализатор работал стабильно первые 10 ч, после происходило заметное уменьшение выхода C_2 -УВ. Для выяснения причин снижения активности образцы катализатора были исследованы методом EXAFS.

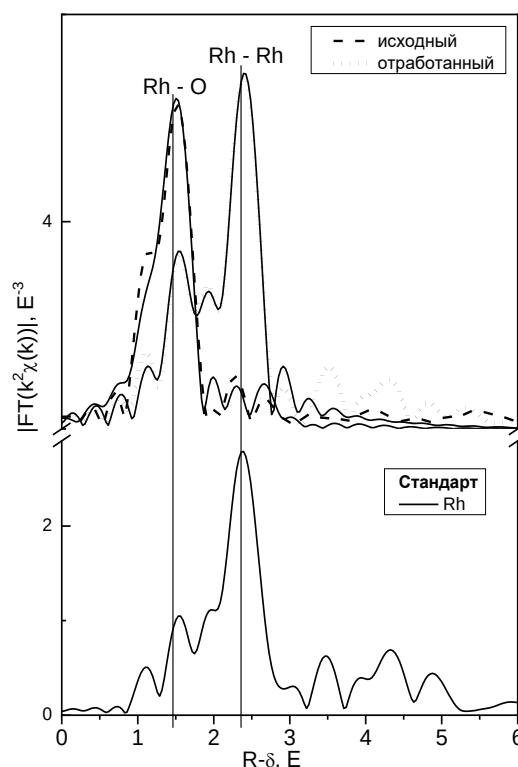


Рис. 1. EXAFS спектры на К-крае Rh исходного и отработанного катализатора Rh-Zn/HZ.

Для моделирования EXAFS была использована простая модель из двух путей рассеяния фотоэлектронов (рис. 1): Rh-Rh для первой координационной сферы в металлических кластерах, и Rh-O для кислородного окружения родия (одноатомные металлоцентры). Результаты моделирования EXAFS представлены в табл. 2.

Таблица 2. Структурные параметры, полученные при моделировании EXAFS на К-крае, исходного и отработанного образцов Rh-Zn/HZ.

Образец	Путь рассеяния	Координационное число N	Межатомное расстояние R, Å	Фактор Дебая-Валлера σ^2 , Å ²	Невязка R _f , %
Исходный	Rh-O	6.5 ± 0.8	2.03 ± 0.01	0.0035	2.2
	Rh-Rh	0.8 ± 1.2	2.77 ± 0.07	0.0064	
Отработанный	Rh-O	2.3 ± 0.6	2.05 ± 0.02	0.0024	0.6
	Rh-Rh	5.8 ± 0.9	2.68 ± 0.005	0.0041	

Установлено, что состав исходной газовой смеси и давление оказывают существенное влияние на выход C₂-углеводородов в низкотемпературной окислительной углекислотной конверсии метана в присутствии одноатомного катализатора Rh-Zn/HZ. Образованию целевых продуктов благоприятствуют большой избыток метана и наличие примесей O₂ (в количестве более 1 об.%) в составе исходной газовой смеси.

В оптимальных условиях (при температуре 450°C, давлении 3.0 МПа, составе исходной газовой смеси $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2 = 60/15/2.5/22.5\%$ об.) катализатор стабильно работает 10 часов, а дальнейшая потеря его активности, вероятно, связана с переходом большей части родия из одноатомного состояния (Rh-O) в кластеры (Rh-Rh).

Работа выполнена за счет средств Государственного задания ИИХС РАН.

Литература

1. Cai X., Hu Y.H. Advances in catalytic conversion of methane and carbon dioxide to highly valuable products // *Energy Science and Engineering*. 2019. V. 7(1). P. 4—29. DOI: [10.1002/ese3.278](https://doi.org/10.1002/ese3.278)
2. Aika K.-I., Nishiyama T. Utilization of CO_2 in the oxidative coupling of methane over PbO-MgO and PdO-CaO // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1988. No. 1. P. 70—71. DOI: [10.1039/C39880000070](https://doi.org/10.1039/C39880000070)
3. Xie P., Pu T., Nie A., Hwang S., Purdy S.C., Yu W., Su D., Miller J.T., Wang C.. Nanoceria-supported single-atom platinum catalysts for direct methane conversion // *ACS Catalysis*. V. 8(5). P. 4044—4048. DOI: [10.1021/acscatal.8b00004](https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00004)
4. Kwon Y., Kim T.Y., Kwon G., Yi J., Lee H. Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion // *Journal of the American Chemical Society*. 2017. V. 139(48). P. 17694—17699. DOI: [10.1021/jacs.7b11010](https://doi.org/10.1021/jacs.7b11010)
5. Panin A.A., Stashenko A.N., Obukhova T.K., Batova T.I., Kolesnichenko N.V. Oxidative methane conversion to CO_2 hydrocarbons on a monoatomic rhodium zeolite catalyst // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2023. V. 96(8). P. 788—793. DOI: [10.1134/S1070427223080025](https://doi.org/10.1134/S1070427223080025)
6. Batova T.I., Stashenko A.N., Obukhova T.K., Sntenkova Y.M., Khramov E.V., Sadovnikov A.A., Golubev K.B., Kolesnichenko N.V. Oxidative carbonylation of methane into acetic acid: Effect of metal (Zn, Cu, La, and Mg) doping on Rh/ZSM-5 activity // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2023. V. 366. ID 112953. DOI: [10.1016/j.micromeso.2023.112953](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112953)

**ПЛАЗМЕННЫЙ ПИРОЛИЗ МЕТАНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ПЛАЗМОТРОНА
МЕГАВАТТНОЙ МОЩНОСТИ**

**Кошляков В.В.¹, Ребров С.Г.¹, Голиков А.Н.¹, Рябченко П.В.²,
Лощев А.Е.², Чумаченко М.А.²**

¹ АО ГНЦ «Центр Келдыша», Москва

E-mail: rebrov_sergey@mail.ru

² ООО «Иркутская нефтяная компания», Иркутск

В период с начала 40-х до конца 60-х гг. XX в. ацетилен был основой промышленности органического синтеза, это было время «ацетиленовой химии» [1]. Из ацетилена получали винилхлорид, ацетальдегид, уксусную и акриловую кислоты, акрилонитрил, винилацетат, 1,4-бутандиол и технический углерод. Основными способами на тот момент был окислительный пиролиз метана и разложение карбида кальция [2]. Позже этот период сменился временем «этиленовой химии», основанной на более дешевом сырье — этилене, продукте пиролиза углеводородного сырья, получаемого в том числе путем переработки нефти. В настоящее время производство ацетилена как основного строительного блока органической химии сохранилось лишь в Китае, где его получают разложением карбида кальция. В остальной части мира подобные производства были в большинстве случаев закрыты по экологическим соображениям. Разработка политики ограничений связанных с углеродными выбросами карбидных производств ведется и в Китае, что делает поиск альтернативных способов получения актуальной задачей. Наибольший интерес для нашей страны, с учетом практически неограниченных объемов по добыче природного и попутного нефтяного газа, а также дешевой электроэнергии, представляет термическое разложение метана на ацетилен и технический углерод в плазменных реакторах. Данный способ характеризуется нулевым углеродным следом при условии, что электроэнергия произведена из возобновляемых источников, что делает полученную на его основе продукцию конкурентной на рынках, где имеются соответствующие ограничения.

Известны плазмохимические способы получения ацетилена из углеводородов электрокрекингом [3, 4] и пиролизом в плазменных струях [5]. Плазмохимический реактор электрокрекинга по схеме фирмы «Хюльс» имеет трубчатый электрод, а по схеме фирмы «Дюпон» — расходимый графитовый. Закалку осуществляют двухступенчато — путем ввода углеводородов и впрыском воды. В технологии процесса в плазменных струях применяется плазменный реактор, состоящий из плазмотрона, камеры смешения, реакционной зоны и закалочного устройства [5]. Реакции осуществляются в струе плазмы, служащей в данном случае высокотемпературным

теплоносителем. Эффективность взаимодействия во многом зависит от организации смешения и тепломассообмена реагентов с потоком плазмы.

В АО ГНЦ «Центр Келдыша» при поддержке ООО «Иркутская Нефтяная Компания» разработаны принципиальные технические решения для получения из метана, обогащенного ацетиленом, пирогаза с использованием электродугового плазмотрона мегаваттной мощности «Звезда». С этой целью использовался плазмотрон с номинальной мощностью 1.3—1.5 МВт, который ранее применялся для решения различных теплофизических и плазмохимических задач с использованием в качестве рабочей среды воздуха, инертных газов, CO_2 [6—8]. Имеется опыт подачи водоугольной суспензии в плазмотрон для получения синтез газа [9]. Для использования метана в качестве рабочей среды конструкция плазмотрона была доработана с целью обеспечения надежного поджига метановой плазмы, предотвращения нежелательных эффектов, связанных с сажеобразованием и закоксовыванием каналов [10, 11].

На рис. 1 приведена схемы установки. К плазмотрону, в который метан подается в дуговые каналы и камеру, пристыкован реактор — закалочное устройство для впрыска закалочной воды. Для снижения температуры перед циклоном, собирающим сажу, установлен теплообменник. При подаче метана только в дуговые каналы среднетемпературная температура продуктов пиролиза достигает значений 3500—4000К. Для снижения температуры до 1800—2000К, являющейся оптимальной для получения ацетилена, часть метана подается непосредственно в камеру. Часть сажи, 30—40 мас.% улавливается циклоном, остальная часть вместе с газом сжигается в факеле (рис. 1). Для закалки продуктов пиролиза производится впрыск воды в реактор — закалочное устройство.

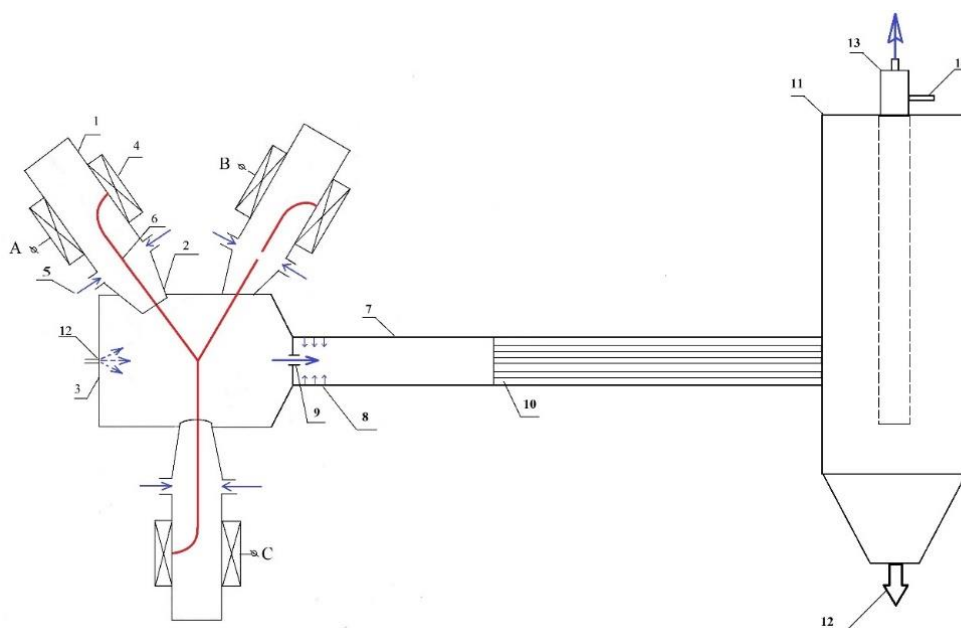


Рис. 1. Схема установки. 1 — дуговой канал плазмотрона; 2 — конфузор; 3 — камера плазмотрона; 4 — электромагнитные катушки; 5 — подача метана в дуговые каналы; 6 — электрическая дуга; 7 — реактор-закалочное устройство; 8 — подача воды на закалку; 9 — сопло; 10 — теплообменник; 11 — циклон; 12 — выход сажи; 13 — выход пиролизного газа на; 14 — забор пиролизного газа на хроматограф

Проведенный комплекс параметрических исследований позволил определить параметры работы, обеспечивающий максимальный выход ацетилена. При этом основными варьируемыми параметрами были: электрическая мощность плазмотрона N , общий расход метана через 3 дуговых канала плазмотрона — $G_{пл}$; расход метана, подаваемый в камеру плазмотрона — G_k , расход закалочной воды, давление в камере плазмотрона и ряд других. В ходе каждого эксперимента проводился хроматографический анализ продуктов пиролиза, а также измерение количества собранной сажи в циклоне с последующим анализом её свойств.

На режимах с максимальным выходом ацетилена получены следующие концентрации основных продуктов пиролиза в объемных долях:

H_2 — 75—79.8%; C_2H_4 — 0.86—0.91%; C_2H_2 — 13.1—13.9%; CH_4 — 5.9—6.4%.

Весовые доли продуктов пиролиза получены расчетным путем из условия сохранения элементного состава в молекуле CH_4 :

H_2 —17.5—18.6%; C_2H_4 —2.8—2.9%; C_2H_2 — 40—42.5%; CH_4 — 11.2—11.9%;
 C — 23.6—25%.

Удельные энергозатраты на получение ацетилена при этом составляют ~14кВт·час/кг ацетилена.

Проведенный анализ сажи по нескольким показателям: зольность, удельная поверхность, морфология, элементный состав и др., показал их соответствие параметрам наиболее качественного технического углерода.

Литература

1. Шляпин Д.А., Афонасенко Т.Н., Глыздова Д.В., Леонтьева Н.Н., Лавренев А.В. Технологии производства ацетилена в 21 веке. Основные тенденции их развития в парадигме низкоуглеродной экономики будущего // *Катализ в промышленности*. 2022. Т. 22(1). С. 20—39. DOI: [10.18412/1816-0387-2022-1-20-39](https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-1-20-39)
2. Zhang Z., Nabera A., Guillén-Gosálbez G., Pérez-Ramírez J. Rekindling the use of acetylene as a chemical building block // *Nature Chemical Engineering*. 2025. V. 2. P. 99—109. DOI: [10.1038/s44286-025-00185-y](https://doi.org/10.1038/s44286-025-00185-y)

3. Миллер С. А. Ацетилен, его свойства, получение и применение.— Л.: Химия, 1969.— 679 с.
4. Андреев Д. Н. Органический синтез в электрических разрядах.— М.: Наука, 1953.— 334 с.
5. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме/Под ред. Л.С.Полака. — М.:Наука, 1965. — 253с.
6. Патент 2577332 (РФ).
7. Кошляков В.В., Ребров С.Г., Голиков А.Н., Федоров И.А. Ресурсные характеристики плазмотрона переменного тока «Звезда // *Прикладная физика*. 2021. №4. С. 31.
8. Ребров С.Г., Голиков А.Н., Федоров И.А. Характеристики мощного плазмотрона переменного тока при работе на углекислом газе // *Прикладная физика*. 2023. № 2.
9. Кошляков В.В., Ребров С.Г., Голиков А.Н., Федоров И.А., Морозов А.Г., Ильюша А.В. О возможности использования мощных плазмотронов переменного тока «Звезда» для газификации водоугольных суспензий // *Тепловые процессы в технике*. 2020. Т. 12(8). С. 374.
10. Патент 2765 466 (РФ).
11. Патент 2 803 529 (РФ).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНОГО ПИРОЛИЗА ЭТАНА В
ПРИСУТСТВИИ CO₂**

**Семенцова Л.А., Дорофеева Т.А., Чижев П.Е., Л. П. Диденко,
Фокин И.Г., Седов И.В.**

**INVESTIGATION OF GAS-PHASE PYROLYSIS OF ETHANE
IN THE PRESENCE OF CO₂**

*ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка
E-mail: sela@icp.ac.ru*

Пиролиз углеводородного сырья является базовым процессом нефтехимии. Целевые продукты пиролиза — этилен и пропилен. Основными недостатками процесса являются высокая энергоёмкость и коксообразование на внутренней поверхности змеевика (трубчатых печей змеевикового типа). Одним из способов снижения коксообразования при пиролизе является добавление в сырьё окислителей. Перспективным окислителем является CO₂.

В докладе представлены результаты экспериментального исследования пиролиза этана в присутствии CO₂ в кварцевом проточном реакторе. Эксперименты проводились при давлении 1 атм, температурах 600—900⁰С, расходах газовой смеси через реактор 50—150 мл/мин. В качестве объекта исследований использовали смеси C₂H₆ — N₂ с добавками CO₂ различной концентрации, а также смеси C₂H₆ — CO₂ различного состава. Целью работы стало изучение влияния концентрации CO₂ в исходной смеси на конверсию этана, состав продуктов пиролиза и скорость коксообразования. Установлено, что повышение начальной концентрации CO₂ повышает конверсию этана в диапазоне температур 600—800⁰С. При температурах 800—900⁰С присутствие CO₂ практически не влияет на конверсию этана. Показано, что увеличение концентрации CO₂ в исходной смеси уменьшает скорость коксообразования. При проведении пиролиза этана в среде CO₂ (концентрация CO₂ в исходной смеси более 70%) скорость коксообразования незначительна.

Работа выполнена по теме гос. задания FFSG-2024-0016, № гос. регистрации 124020500064-2.

ОДНОСТАДИЙНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ CO_2 С РЕГУЛИРОВАНИЕМ СОСТАВА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Снатенкова Ю.М., Матиева З.М., Колесниченко Н.В., Дементьев К.И.

ONE-STAGE CO_2 HYDROGENATION WITH CONTROL OF THE COMPOSITION OF LIQUID HYDROCARBONS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: snatenkova@ips.ac.ru

В последние годы в мире все острее стоит вопрос накопления в атмосфере углекислого газа и, как следствие, усиление парникового эффекта. В связи с этим требуется разработка как эффективных стратегий и методов борьбы с выбросами CO_2 , так и разработка новых технологий его утилизации [1]. Одновременно с этим углекислый газ можно рассматривать как дешевый источник углерода для получения ценных химических продуктов. В связи с исчерпанием запасов ископаемых видов топлива, возможность использования углекислого газа для получения ценных продуктов является весьма актуальной [2]. Основной трудностью при химической переработке CO_2 является крайне высокая инертность молекулы этого газа, из-за чего требуется использование катализаторов, способных активировать эту молекулу в реакции. Одним из наиболее перспективных способов утилизации CO_2 является его каталитическая переработка в ценные продукты, в частности наибольший интерес представляет одностадийное гидрирование CO_2 на OX-ZEO-катализаторах для получения метанола/диметилового эфира и углеводородов [3—4].

В работе предложены комбинированные катализаторы, состоящие из оксидного компонента ($\text{CuZnAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{ZnCrAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и цеолитного компонента (Zn-HZSM-5): оксидный компонент отвечает за синтез метанола (MeOH) и диметилового эфира (DMЭ) из CO_2 и H_2 , а цеолитный компонент за превращение оксигенатов (MeOH и DMЭ) в жидкие углеводороды. Гидрирование CO_2 проводили на микропилотной установке при температуре 340—380°C и давлении 10 МПа и соотношении H_2/CO_2 равным 3:1 в проточно-циркуляционном режиме с рециркуляцией отходящих газов.

Определены оптимальный способ размещения в зоне реакции оксидного и цеолитного компонентов в виде физической смеси с оптимальным соотношением (1/1 по массе), и оптимальные условия проведения процесса ($\text{H}_2/\text{CO}_2=3/1$, $P=10$ МПа, $T=340\text{—}380^\circ\text{C}$, $W_c \geq 0,5 \text{ ч}^{-1}$ и $V_{\text{ск}}=20000 \text{ ч}^{-1}$). Среди изученных катализаторов с конверсией $\text{CO}_2 \geq 20\%$ наибольшую C_{5+} -селективность в гидрировании CO_2 проявили комбинированные катализаторы $\text{CuZnAl}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Zn-HZSM-5}$ при 340°C и $\text{ZnCrAl}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Zn-HZSM-5}$ при

380°C (47 и 50 мас.%, соответственно). Катализаторы демонстрировали стабильную активность в течение более 60 ч работы без заметной дезактивации.

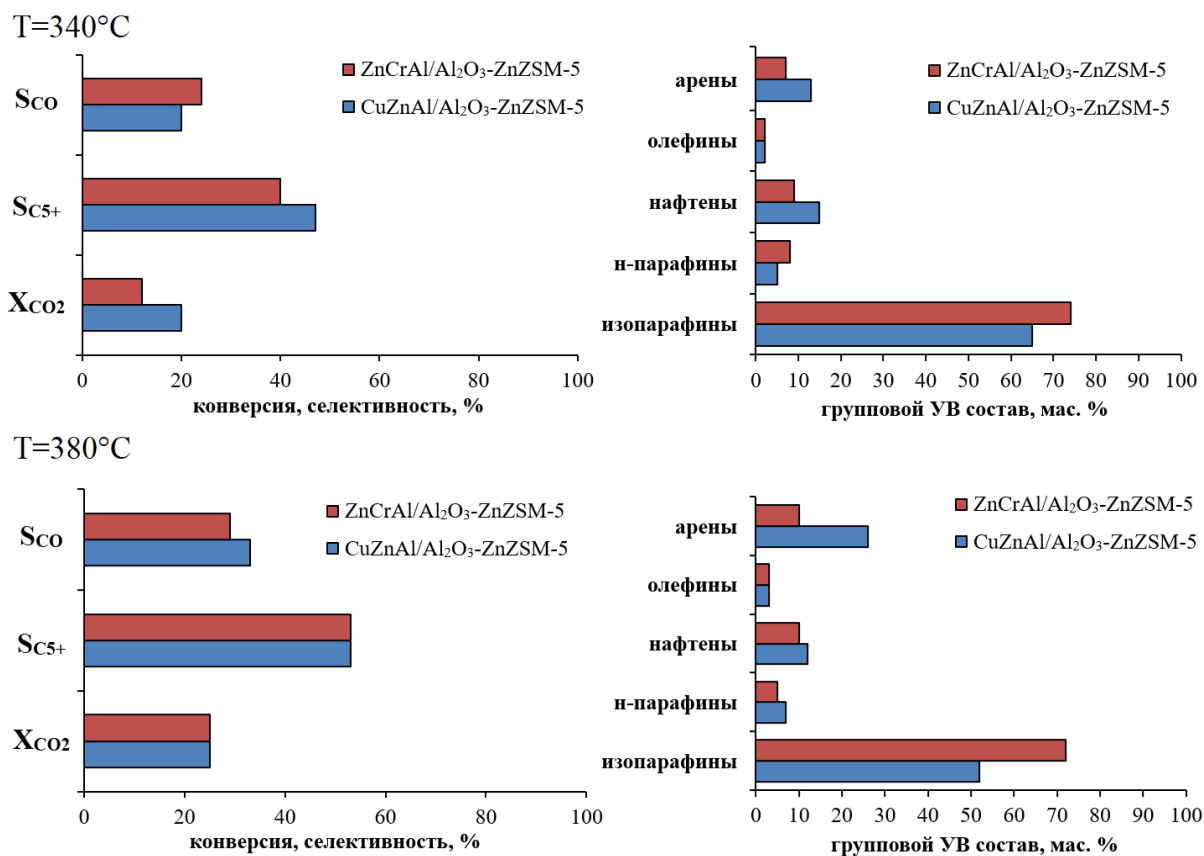


Рис. 1. Гидрирование CO₂ на комбинированных катализаторах CuZnAl/Al₂O₃- и ZnCrOx-Zn-HZSM-5. Влияние температуры на основные показатели процесса (H₂/CO₂=3/1, P=10 МПа, W_c=0.4—1 ч⁻¹, V_{ск}=20000 ч⁻¹).

Исследование состава жидких продуктов, полученных с использованием катализаторов CuZnAl/Al₂O₃ и ZnCrAl/Al₂O₃ выявило следующие закономерности. Для катализатора на основе CuZnAl/Al₂O₃ при повышении температуры с 340°C до 380°C: доля аренов возрастает с 13 мас.% до 26 мас.%, что свидетельствует об усилении реакций ароматизации. Одновременно снижается содержание изопарафинов (с 65 мас.% до 52 мас.%). Для катализатора ZnCrAl/Al₂O₃ изменения состава при повышении температуры менее выражены. Доля аренов увеличивается с 7 мас.% до 10 мас.%, а изопарафинов снижается с 74 мас.% до 72 мас.%.

Проведенное исследование показывает возможности получения бензина с разным составом путем изменения состава оксидного компонента комбинированного катализатора. В присутствии катализатора CuZnAl/Al₂O₃/Zn-HZSM-5 можно получать смесь УВ с содержанием аренов более 25 мас.% и изоалканов более 50 мас.%, которую можно отнести к базовому компоненту высокооктанового бензина. В присутствии

катализатора $\text{ZnCrAl}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Zn-HZSM-5}$ получена смесь УВ с содержанием аренов менее 10 мас.% и изоалканов более 75 мас.%. Данный продукт по своему составу отвечает качественным требованиям к экологически чистым топливам.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Литература

1. Saeidi. S., Najari S., Hessel V., Wilson K., Keil F.J., Concepción P., Suib S.L. Rodrigues A.E. Recent advances in CO_2 hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions // *Progress in Energy and Combustion Science*. V. 85. ID 100905. DOI: [10.1016/j.pecs.2021.100905](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100905)
2. Theofanidis S.A., Antzaras A.N., Lemonidou A.A. CO_2 As a building block: from capture to utilization // *Current Opinion in Chemical Engineering*. . 2023. VOL. 39. P.100902. DOI: [10.1016/J.COCHENG.2023.100902](https://doi.org/10.1016/J.COCHENG.2023.100902)
3. Панин А.А., Колесниченко Н.В., Снатенкова Ю.М., Матиева З.М., Максимов А.Л. Гидрирование CO_2 в углеводороды на бифункциональных катализаторах // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63(6). С. 886—895. DOI: [10.31857/S0028242123060084](https://doi.org/10.31857/S0028242123060084)
4. Matieva Z.M., Snatenkova Yu.M., Kolesnichenko N.V., Dement'ev K.I. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. V. 94. P. 320.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ
РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОНООКСИДА
УГЛЕРОДА**

**Бельдова Д.А.^{1,2}, Медведев А.А.^{1,2}, Соколовский П.В.¹, Кустов А.Л.^{1,2}
CATALYTIC CARBON DIOXIDE CONVERSION OF PLANT BIOMASS TO
PRODUCE CARBON MONOXIDE**

¹*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

²*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: carbsorb@gmail.com

Растительная биомасса являются одним из перспективных источников энергии [1], а также сырьем для синтеза сложных органических соединений [2]. Разработка методов переработки растительной биомассы — важнейшая задача химической технологии, основанная на принципах зеленой химии.

Процесс газификация — один из перспективных методов утилизации биомассы с образованием газовых продуктов (монооксида и диоксида углерода), которые могут быть использованы как в последующем синтезе (например, Фишера-Тропша [3]), так в качестве энергоносителя [4]. Использование диоксида углерода как газифицирующего агента представляет большой интерес с точки зрения вовлечения парникового газа в химические процессы [5]. Однако у данного подхода есть существенный недостаток. Он заключается в том, что для протекания этой реакции необходимо использовать высокие температуры. Снизить температуру процесса позволяет использование нанесенных катализаторов [6]. В данной работе для газификации биомассы использовали катализатор, которые содержат переходные металлы группы железа, нанесенные на углеродный носитель.

Особый интерес представляет количественная оценка продуктов, получаемых в ходе углекислотной конверсии. Отчасти это связано с тем, что углекислотная конверсия растительной биомассы является весьма сложным процессом, так как при термическом разложении биомассы протекает целый комплекс химических превращений. Полистадийность рассматриваемого процесса требует проведения экспериментальной проверки и сведения материального баланса по количествам веществ до и после всех превращений.

Для оценки материального баланса по углероду были проведены эксперименты на проточной каталитической установке по углекислотной конверсии образцов лужги семян подсолнечника (SFH), содержащих 1% одного из оксидов — Fe₂O₃, CO и NiO. Газификацию проводили в следующем режиме: образец нагревали до 850°C со скоростью 10°C/мин, далее выдерживали до полного исчезновения на хроматограмме

монооксида углерода. Оценку содержания газовых продуктов, выходящих из реактора, проводили с использованием газового хроматографа, работающего в онлайн-режиме.

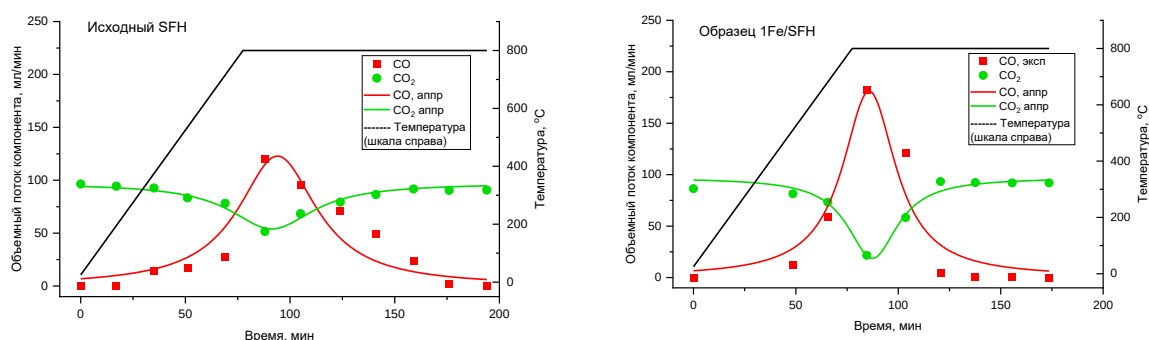
Количество углерода, содержащегося в жидком остатке, который также является продуктом пиролиза биомассы, определяли по материальному балансу и по данным элементного анализа CHNS. Результаты экспериментов, полученные для всех образцов, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты CHSN элементного анализа жидких продуктов пиролиза биомассы в присутствии 1% оксидов Fe_2O_3 , CO и NiO.

	$\omega(\text{C})$, мас.%	$\omega(\text{H})$, мас.%	$\omega(\text{S})$, мас.%	$\omega(\text{N})$, мас.%
SFH	29.59	5.38	0	5.29
1%Fe/SFH	60.58	6.20	0	2.10
1%Co/SFH	59.55	6.09	0	1.47
1%Ni/SFH	58.83	6.06	0	1.66

После аппроксимации экспериментальных данных материальных потоков от времени эксперимента Лоренцевыми кривыми, полученные функции были проинтегрированы для оценки абсолютных количеств веществ, входящих и выходящих из реактора. Графические изображения приведены на рис. 1. По графикам зависимостей потока целевого продукта — монооксида углерода от времени реакции заметен каталитический эффект от нанесенных на исходный биоматериал (SFH) оксидов переходных металлов подгруппы железа.

Значения количеств веществ сведены в табл. 1. Рассчитана сходимость материального баланса, как отношение количества углерода, вышедшего из реактора к количеству углерода, попавшего в реактор. Высокая сходимость материального баланса (около 90%) говорит об отсутствии какого-либо противоречия между изложенным подходом и законом сохранения материи.



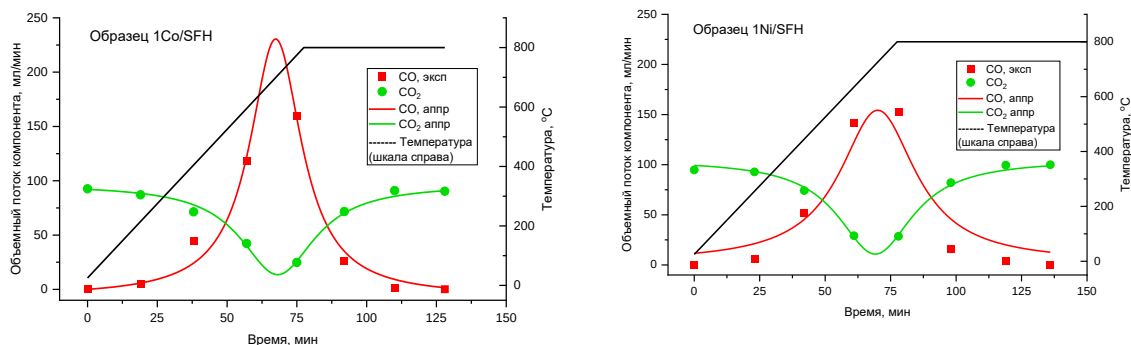


Рис. 1. Потoki основных газовых компонентов (CO, CO₂) на выходе из реактора, экспериментально полученные точки (эксп.) и результат аппроксимации Лоренцевыми функциями (аппр.) для рассматриваемых образцов.

Необходимо отметить существенное отличие массовых долей рассматриваемых элементов в CHNS-элементом анализе для жидкостей, полученных в присутствии нанесенных на поверхность субстрата оксидных катализаторов.

Проведен синтез катализаторов на основе металлов группы железа (Fe, Co, Ni), нанесенных на углеродный носитель, полученный из лузги семян подсолнечника. Проверен материальный баланс по целевому продукту реакции — монооксиду углерода, образующемуся в процессе углекислотной конверсии растительной биомассы.

Наибольший каталитический эффект был достигнут с использованием оксида кобальта. Проведена оценка материального баланса по углероду для рассматриваемого процесса для образцов на основе лузги семян подсолнечника с нанесенными на нее оксидами переходных металлов 1% подгруппы железа. Для всех рассматриваемых образцов сходимость материального баланса по углероду составила ~90%. Полученные в работе данные указывают на хорошую практическую применимость разработанного авторами метода оценки сходимости материального баланса для процесса газификации растительного сырья.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 12 «Разработка адсорбентов и катализаторов для очистки воздуха от парниковых и кислых газов».

Литература

1. Szul M., Głód K., Iluk T. Influence of pressure and CO₂ in fluidized bed gasification of waste biomasses // *Biomass Convers Biorefinery*. 2021. V. 11(1). P. 69—81. DOI: [10.1007/s13399-020-00840-9](https://doi.org/10.1007/s13399-020-00840-9)

2. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels // *Green Chemistry*. 2010. V. 12(9). P. 1493—1513. DOI: [10.1039/C004654J](https://doi.org/10.1039/C004654J)
3. Huang X., Zhang F., Fan M., Wang Y. Catalytic coal gasification // *Sustainable Catalytic Processes*. 2015. P. 179—199. DOI: [10.1016/b978-0-444-59567-6.00007-8](https://doi.org/10.1016/b978-0-444-59567-6.00007-8)
4. Van Der Laan G.P., Beenackers A.A.C.M. Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: A literature review // *Catalysis Reviews. Science and Engineering*. 1999. V. 41(3—4). P. 255—318. DOI: [10.1081/CR-100101170](https://doi.org/10.1081/CR-100101170)
5. Sadhwani N., Adhikari S., Eden M.R., Wang Z., Baker R. Southern pines char gasification with CO₂ — Kinetics and effect of alkali and alkaline earth metals // *Fuel Processing Technology*. 2016. V. 150. P. 64—70. DOI: [10.1016/j.fuproc.2016.04.037](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.037)
6. Gupta A., Thengane S.K., Mahajani S. CO₂ gasification of char from lignocellulosic garden waste: Experimental and kinetic study // *Bioresour Technology*. 2018. V. 263. P. 180—191. DOI: [10.1016/j.biortech.2018.04.097](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.097)

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА
ФИШЕРА-ТРОПША НА БАЗЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**
Соломоник И.Г., Мордкович В.З
**STUDY OF ACIDITY OF THE FISHER-TROPSCH SYNTHESIS CATALYSTS
BASED ON ALUMINOSILICATES**

НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСУМ, Троицк
E-mail: solomonik@tisnum.ru

В рамках разработки эффективных катализаторов синтеза Фишера-Тропша (СФТ) на основе систем с теплопроводящей перколяционной сетью (металлический алюминий или графит ТРГ) для получения широкого спектра углеводородов с извлечением фракций в диапазонах от синтетического топлива до масел и смазок, восков широко используются композиции с цеолитами [1, 2]. При этом существует необходимость создания отечественных промышленных катализаторов [3], исходя из возможного санкционного давления со стороны стран-экспортёров катализаторов (и их компонентов), ибо число владеющих комплексом технологий производства катализаторов стран (после развала промышленности СССР) меньше количества стран с возможностью производства атомного оружия. В условиях необходимости импортозамещения использование вместо цеолитов синтетических и природных алюмосиликатов [4—6] в составе катализаторов СФТ может представлять значительный интерес. В связи с этим была изучена по термодесорбции (ТПД) аммиака кислотность природного алюмосиликата (пирофиллит) и синтетического (Siral 40), а также включающих их катализаторов СФТ.

В качестве объектов исследования на приборе Autosorb-1C в проточной кварцевой кювете с предварительной активацией соответствующим образом образца и для получения сопоставимых результатов использованы исходные порошки пирофиллита и Siral 40, а также фракция 0.2—0.4 мм размола сформованных экструзией гранулированных катализаторов. Изменения состава газа вследствие десорбции фиксируется с помощью прибора по отклонению сигнала катарометра от нулевой линии. Следует иметь в виду, что наличие H_2 в потоке He (газ-носитель) приводит вследствие его большей теплопроводности (по сравнению с He) к регистрации отрицательного сигнала. Для получения корректной информации регистрировались как базовые сигналы ТПД (только в He), так и после сорбции NH_3 с последующей отдувкой в He при 40°C, после которой производился термопрограммированный нагрев системы.

Все исходные алюмосиликаты предварительно прокалены на воздухе в сушильном шкафу при 550°C, 700°C, 900°C, 1100°C, 1300°C; порошки в кювете

дополнительно термовакуумированы для удаления следов сорбированной после прокалики влаги, а также обработаны при температурах восстановления катализаторов, остужены с откачкой до 40°C и после сорбции NH_3 (или без неё) проведено ТПД.

Следует отметить, что в случае порошков собственно алюмосиликатов продукты десорбции перед катарометром не очищались от выделяющейся H_2O . Вместе с тем, при исследовании ряда каталитических систем использовалась низкотемпературная ловушка с цеолитом (40% водный раствор этанола, охлаждённый до -25°C в сосуде Дьюара), что позволяло удалять H_2O из газового потока. Катализаторы восстанавливались при 400°C в H_2 и далее подвергались обработке перед ТПД с последующим улавливанием продуктов десорбции или без улавливания.

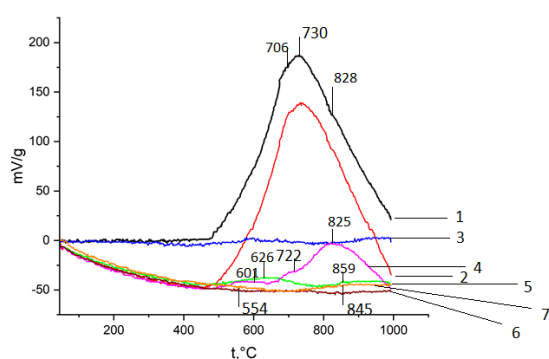


Рис.1. ТПД пирофиллита (без ловушки)

1 — исходный не прокалённый пирофиллит без сорбции NH_3 (в He); 2 — ТПД NH_3 с исходного не прокалённого пирофиллита; 3 — ТПД в He (без сорбции NH_3) после предварительной прокалики 700°C; 4 — ТПД NH_3 с прокалённого предварительно 550°C пирофиллита; 5 — ТПД NH_3 с прокалённого предварительно 700°C пирофиллита; 6 — ТПД NH_3 с прокалённого предварительно 900°C пирофиллита; 7 — ТПД NH_3 с прокалённого предварительно 1100°C пирофиллита

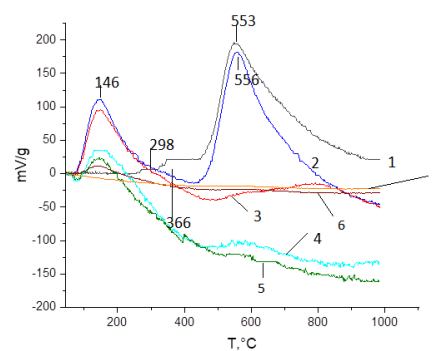


Рис.2. ТПД образцов Siral 40 (без ловушки)

1 — исходный не прокалённый Siral 40 без сорбции NH_3 (в He); 2 — ТПД NH_3 с исходного не прокалённого Siral 40; 3 — ТПД аммиака после предварительной прокалики Siral 40 550°C; 4 — ТПД NH_3 с прокалённого предварительно 700°C Siral 40; 5 — ТПД NH_3 с прокалённого предварительно 900°C Siral 40; 6 — ТПД NH_3 с прокалённого предварительно 1100°C Siral 40; 7 — ТПД NH_3 с прокалённого предварительно 1300°C Siral 40

Для исходного пирофиллита (рис. 1) без сорбции (1) или с сорбцией (2) NH_3 в высокотемпературной области кривые практически идентичны с максимумами и точками перегиба при 706°C, 730°C и 828°C. Очевидно, что эти высокотемпературные эффекты связаны с разложением собственно структуры пирофиллита и фиксацией выделяющейся H_2O . Действительно, после предварительной прокалики с разложением пирофиллита при 700°C (кривая 3, без сорбции NH_3) наблюдается практически нулевая

базовая линия во всём температурном диапазоне. Эти данные хорошо коррелируют с известными по термогравиметрии [7] и потерями массы пирофиллитом с 700°C, который при 800°C разваливается на кристобаллит и муллит с появлением около 900°C игольчатых кристаллов. Прокалка исходного пирофиллита с ростом температуры (рис. 1, кривые 4—7) приводит к значительному снижению высокотемпературных эффектов, при этом наблюдается крайне интересное явление разложения сорбированного NH_3 с выделением H_2 (отклонение от нулевой линии вплоть до 480°C). По-видимому, это связано с достаточно высокой концентрацией (2.5 мас.% по данным атомно-адсорбционного анализа) высокодисперсного железа в пирофиллите данного месторождения.

Существующие для Siral 40 (рис. 2) высокотемпературные эффекты, как видно из сопоставления кривых 1 и 2, также обусловлены процессами деструкции алюмосиликата. Наблюдается полное совпадение величин площадей под кривыми высокотемпературных эффектов с максимумом около 555°C, а собственно десорбция аммиака с реализующихся после обработок систем кислотных центров происходит в диапазоне температур до 366—400°C с максимумом (рис. 2) 146°C.

Абсолютно аналогичная ситуация реализуется с катализаторами на базе этих алюмосиликатов (рис. 3), используемых при замене на них цеолита Н-бета. Все высокотемпературные эффекты обусловлены процессами деструкции сформованных систем и вид собственно алюмосиликата (предварительно прокалённого при 700°C) не оказывает значимого влияния.

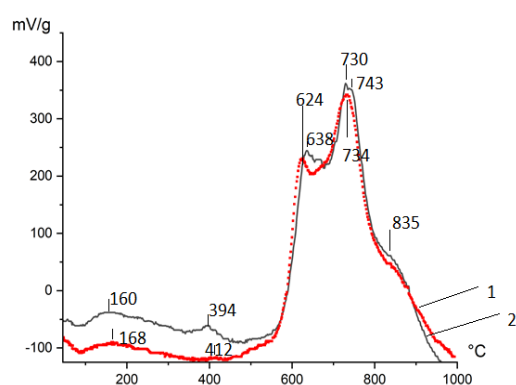


Рис. 3. Кривые ТПД (без ловушки) NH_3 с восстановленных 20Co%/(20%ТРГ;50%Disperal P2;30%P700)-1,5 (1) и 20Co%/(20%ТРГ; 50%DisperalP2;30%S700)-1,5 (2) катализаторов на базе предварительно прокалённых 700°C пирофиллита и Siral 40

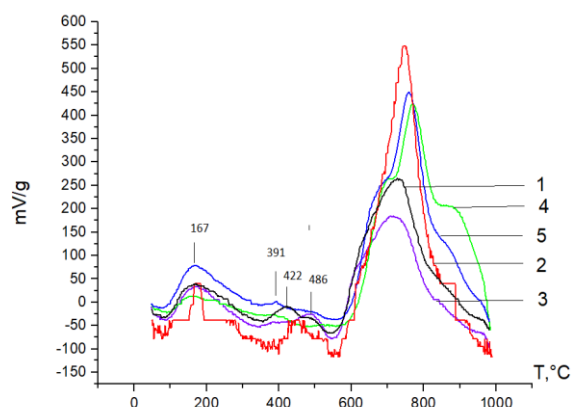


Рис.4. Кривые ТПД преобработанных катализаторов (см. табл. 1) после сорбции аммиака (с ловушкой)

Вместе с тем, суммарное количество кислотных центров (температуры десорбции до 400—450°C) в случае Siral 40 несколько выше (рис. 3), что коррелирует с данными для индивидуальных алюмосиликатов (рис. 1,2). При этом низкотемпературные эффекты выделения H_2 , наблюдаемые в случае исходных алюмосиликатов, частично маскируют десорбцию NH_3 с кислотных центров, существующих в каталитической композиции (рис. 3).

Наличие алюмосиликатов при синтезе носителя как компонента связующего и сохранение в его составе цеолита H-β также обуславливает (рис. 4) соответствующие высокотемпературные эффекты деструкции композита. При стандартной двухстадийной пропитке кобальтом катализатор термообработан 400°C. Продукты десорбции (рис. 4) улавливаются в цеолитную ловушку при -25°C. Сигнал катарометра приведён к одной чувствительности по току. Потери массы образцами (табл. 1) зафиксированы за время всего эксперимента, включая предобработку и ТПД

Таблица 1. Условия предобработки представленных на рис.4 катализаторов

№	Катализатор	$\Delta m, \%$	Обработка перед сорбц. NH_3
1	Kat1 20%Co/(20% ТРГ; 25% Disperal P2; 25% Siral40; 30% H-β)-1,5	24.6	В токе H_2 доведён до 400°C, выдержан 1 ч, в H_2 остужен до 40°C (отдувка He без откачки при 40°C), напуск-десорбция NH_3 . Носитель прокален по стандартной программе (400°C).
2		18.95	В токе H_2 до 400°C, <i>но без выдержки</i> остужен в H_2 до 40°C, напуск-десорбция NH_3 . Носитель прокален по стандартной программе (400°C).
3	Kat1 20%Co/(20% ТРГ; 25% Disperal P2; 25% Siral40; 30% H-β)-1,5(550)	19.2	В токе H_2 доведён до 400°C, выдержан 1 ч, в H_2 остужен до 40°C (отдувка He без откачки при 40°C), напуск-десорбция NH_3 . Носитель прокален по программе до 550°C
4	Kat2 20%Co/(20% ТРГ; 80 Disperal P2)	15.5	Аналогично 1
5	Kat3 20Co%/(20 ТРГ; 50 Disperal P2; 30 H-β)	33.3	Аналогично 1

П р и м е ч а н и е: Носитель во всех образцах (1-3) получен из исходного непрокалённого Siral 40 (Sasol); Кат2 – марка D1; Кат3 - марка S2

Очевидно, что высокотемпературные эффекты относятся к процессу термоллиза непосредственно катализатора и газообразным продуктам, не улавливающимся ловушкой при -25°C. По-видимому, это выделяются окислы углерода, образующиеся при окислении ТРГ и количественном восстановлении оксидов кобальта [8].

Как видно из рис. 4, для катализаторов наблюдаются кислотные центры разной силы с температурами максимумов десорбции аммиака 167°C, 391°C, 422°C и 486°C. При этом для катализаторов на основе предварительно прокалённых 700°C пиррофиллита

и Siral 40 (рис. 3) фиксируются связанные с кислотными центрами эффекты 160°C, 394°C (Siral 40) и 168°C, 412°C (пирофиллит). Интенсивность выше в случае Siral 40 (рис. 3), однако это может быть обусловлено маскирующим эффектом выделения H_2 при разложении NH_3 на пирофиллите. Следует отметить значимый вклад в фиксируемые кривые используемого бемитного связующего, что обуславливает большую интенсивность максимумов (рис. 4, кривая 2) для катализатора без длительного восстановления при 400°C по сравнению с восстановленным в течение 1 ч (рис. 4, кривая 1). Вклад связующего подтверждается и меньшими потерями массы (табл. 1) данным образцом.

Крайне интересным фактом является зарегистрированное низкотемпературное разложение сорбированного на пирофиллите NH_3 . Это позволяет рассчитывать на его эффективность в генерировании H_2 при каталитическом крекинге NH_3 .

Литература

1. Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Asalieva E.; Smirnova V. Zeolite-containing co catalysts for Fischer–Tropsch synthesis with tailor-made molecular-weight distribution of hydrocarbons // *Reactions*. 2023. V. 4. P. 359—380. DOI: [10.3390/REACTIONS4030022](https://doi.org/10.3390/REACTIONS4030022)
2. Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Mordkovich V.Z. The role of zeolite in the Fischer–Tropsch synthesis over cobalt–zeolite catalysts // *Russian Chemical Reviews*. 2015. V. 84. № 11. P. 1176—1189. DOI: [10.1070/RCR4464](https://doi.org/10.1070/RCR4464)
3. Пармон В.Н. Современный химический катализ: Сплав науки и практики // *Вестник РАН*. 2012. Т. 82. № 6. С. 531—540.
4. Нгуен Конг Чинь «Синтез углеводородов из CO и H_2 в присутствии кобальтовых катализаторов на основе новых модификаций алюмосиликатных носителей», диссертация к.х.н., 2009. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.
5. Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Gryaznov K.O., Mordkovich V.Z. Prospects for using a cobalt catalyst for Fisher-Tropsch synthesis based on synthetic silica alumina // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2024. V. 67. № 10. P. 88—98. DOI: [10.6060/ivkkt.20246710.7y](https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246710.7y)
6. Шебаршинова П.М., Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З., 67-я Всероссийская научная конференция МФТИ, Москва, 3—4 апреля 2025.
7. Salvadori M.C. «Phase transformations of pyrophyllite clay mineral after heat treatment» Universidade de São Paulo Instituto de física, 1988, диссертация д.х.н.
8. Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Горшков А.С. Исследование возможности оптимизации температурного режима восстановления катализаторов синтеза Фишера-Тропша // *Тонкие химические технологии*. 2025. Т. 20. № 1. С. 27—36. DOI: [10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-361](https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-27-361)

**ВОВЛЕЧЕНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ПЕРЕРАБОТКУ ГЛИЦЕРИНА
С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА**
Сыхраннова М.В., Фионов Ю.А., Хайбуллин С.В., Жукова А.И.
**INVOLVEMENT OF CARBON DIOXIDE IN GLYCEROL CONVERSION FOR
THE PURPOSE OF PRODUCING SYNGAS**

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва

E-mail: syhrannova03@gmail.com

Биодизель — вид полностью биоразлагаемого топлива, который не только позволяет предотвратить проблему истощения нефтяных запасов, но и снизить уровень парниковых газов. Главным недостатком производства биодизеля является побочно образующийся глицерин, который составляет от 10 до 20% от производимого биодизеля [1]. Такой глицерин является загрязненным и не представляет никакой ценности, что сказывается на ценах биодизеля. Наравне с экономическими проблемами существуют также и экологические, так как настолько большие количества глицерина не находят применения и выбрасываются в качестве отходов, что пагубно сказывается на окружающей среде. Решение этой проблемы — углекислотная конверсия глицерина (УКГ). Такой процесс позволяет не только утилизировать углекислый газ и глицерин, но и получать синтез-газ, который служит сырьем для получения различных химических соединений — от метанола до топлива.

Никелевый катализатор — один из наиболее доступных и эффективных для процессов риформинга. Однако при высоких рабочих температурах он подвержен дезактивации из-за зауглероживания и спекания активной фазы. Ключевая задача исследований в этой области — оптимизация носителя катализатора и технологических параметров для повышения его стабильности [2, 3].

В данной работе было изучено влияние соотношения Al/Zr в составе никелевых катализаторов на основе алюмо-цериево-циркониевого носителя на активность в процессе УКГ. Катализаторы состава $10\text{Ni}/n\text{Al}_2\text{O}_3-(100-n)(0.88\text{ZrO}_2-0.12\text{CeO}_2)$, где $n = 20, 50, 75$ мол.% были приготовлены по методике, описанной в [4]. Образцы были обозначены как Ni/20ACZ, Ni/50ACZ, Ni/75ACZ и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), ферро-магнитного резонанса (ФМР), температурно-программируемого восстановления (H_2 -ТПВ) и температурно-программируемой десорбции водорода (H_2 -ТПД), а также Рамановской спектроскопией.

Каталитический эксперимент по УКГ проводился в течение 7 ч при атмосферном давлении и 700°C с соотношением $\text{CO}_2:\text{Ar}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = 1:7.7:1$.

На рис. 1 показано, что все катализаторы проявили высокую активность в конверсии как углекислого газа, так и глицерина. Конверсия глицерина на всех образцах примерно одинакова и составляет 55—65%. Конверсия CO_2 зависит от содержания оксида алюминия в образце и уменьшается в ходе реакции. Наиболее стабильным является катализатор Ni/50ACZ, который показывает наибольшую конверсию как глицерина, так и углекислого газа.

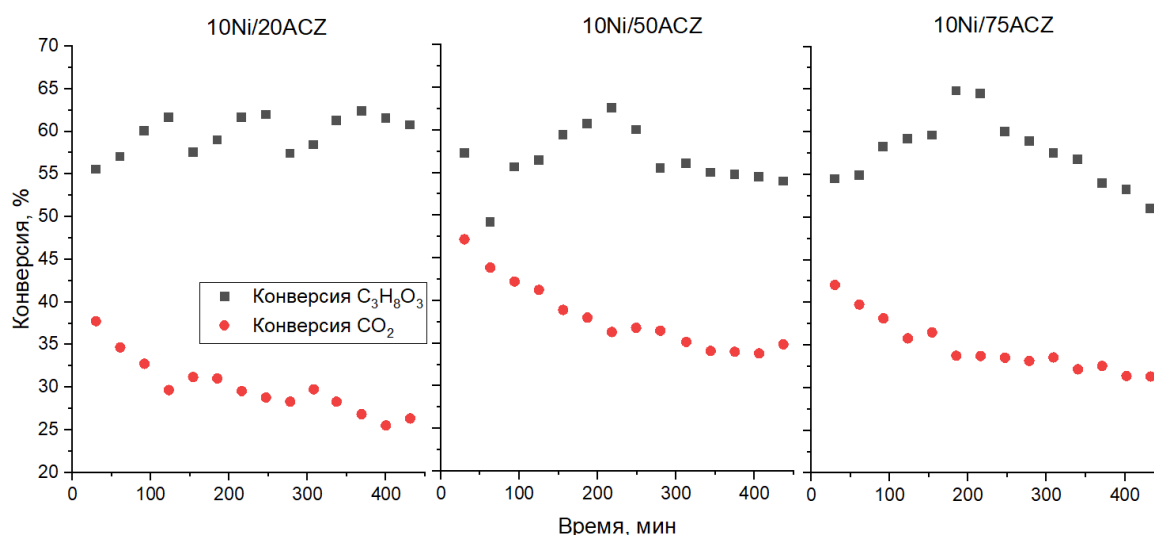


Рис 1. Конверсия (%) глицерина и углекислого газа в ходе реакции УКГ в течение 7 ч в зависимости от состава катализатора.

При изучении зависимости выходов газообразных продуктов реакции УКГ (рис. 2) выявлено, что содержание побочных продуктов (метана, этилена, этана) увеличивается в ходе реакции и не превышает 13%, что указывает на незначительное протекание реакций дегидратации глицерина и промежуточных продуктов. Выход метана и угарного газа уменьшается в ходе реакции, однако на образце Ni/50ACZ наблюдается плато, что говорит о его стабильности в процессе УКГ с сохранением высокого выхода водорода на уровне 54%.

При рассмотрении графиков отношения синтез-газа (рис. 3) видно, что наименьшую стабильность проявляет катализатор Ni/20ACZ — в течение семи часов соотношение уменьшается на треть. На других образцах наблюдается менее выраженное уменьшение соотношения, на образце Ni/50ACZ наблюдается плато, соотношение $\text{H}_2/\text{CO} \approx 1.1$.

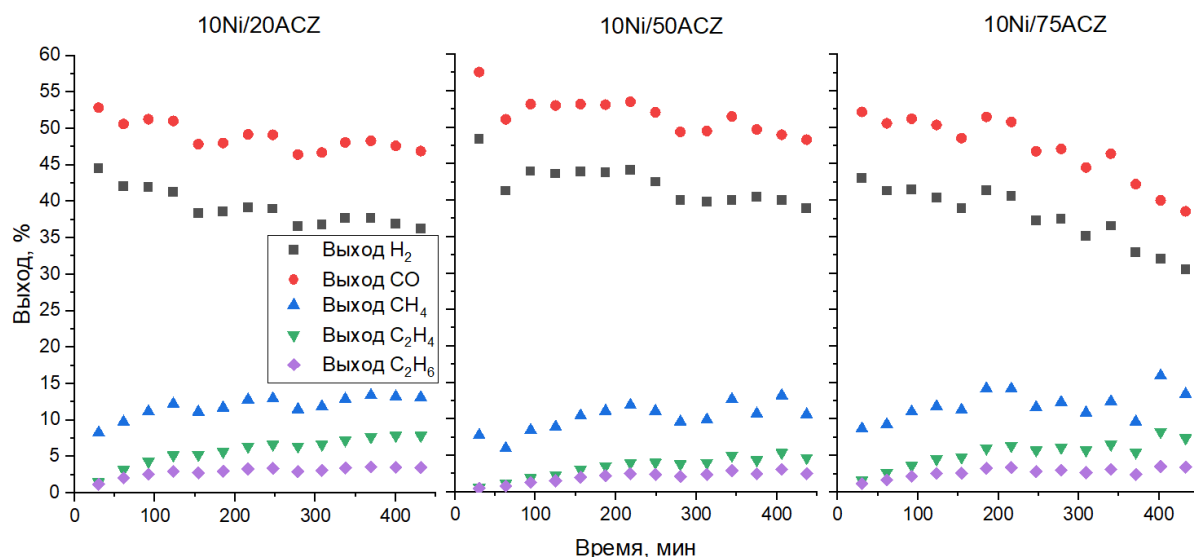


Рис. 2. Выход газообразных продуктов в реакции УКГ в течение 7 ч в зависимости от состава никелевого катализатора.

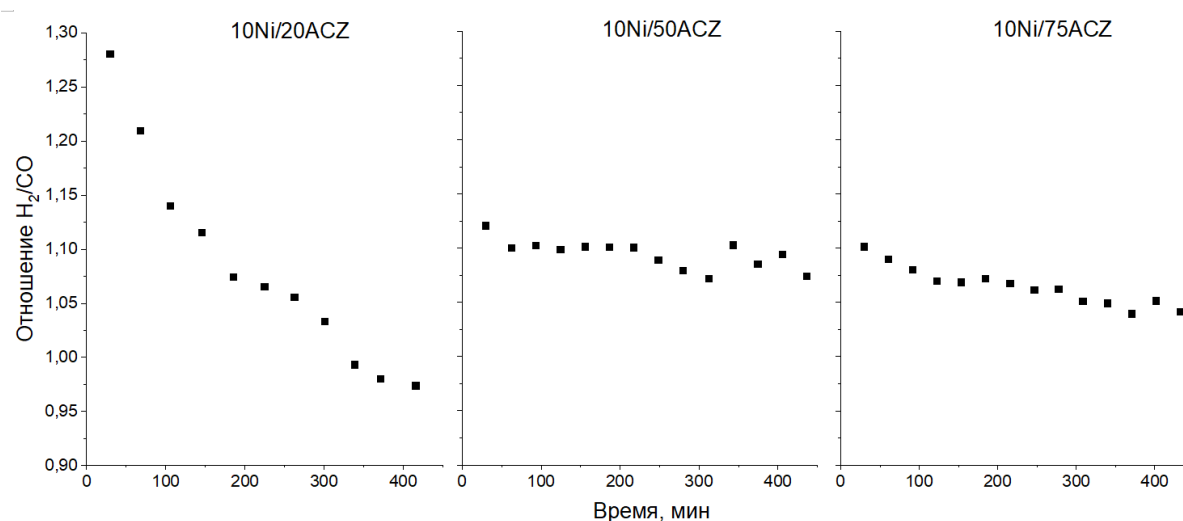


Рис. 3. Отношение водорода к угарному в реакции УКГ в течение 7 ч в зависимости от состава никелевого катализатора.

Исходя из данных ФМР, ширина ферромагнитного сигнала уменьшается после проведения катализа, что говорит о том, что углерод проникает сквозь частицы никеля, в связи с чем последние становятся менее магнитоупорядоченными. Дезактивация образца Ni/20ACZ объясняется крупным размером частиц никеля (30 нм), что приводит к образованию кристаллического углерода, который вызывает зауглероживание поверхности катализатора. Стабильность катализатора Ni/50ACZ объясняется формированием частиц никеля размером 14 нм, а также большой шириной пор носителя размером 16 нм, что позволяет избежать образование углерода и закупоривание пор катализатора, в связи с чем он остается стабильным в течение всего эксперимента.

Литература

1. Quispe C.A.G., Coronado C.J.R., Carvalho Jr.J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 27. P. 475—493. DOI: [10.1016/j.rser.2013.06.017](https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017)
2. Roslan N.A., Abidin S.Z., Ideris A., Vo D.-V.N. A review on glycerol reforming processes over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45(36). P. 18466—18489. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2019.08.211](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.211)
3. Macedo M.S., Kraveva E., Ehrich H., Soria M.A., Madeira L.M. Ni-based catalysts supported on La/AlZn/AlLa oxides for hydrogen production via glycerol steam reforming // *Renewable Energy*. 2024. V. 223. ID. 120076. DOI: [10.1016/j.renene.2024.120076](https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120076)
4. Fionov Y.A., Khlusova K., Chuklina S., Mushtakov A., Fionov A.S., Zhukov D.Yu., Averin A.A., Zhukova A.I. High-performance Ni/Al₂O₃(Zr+Ce)O₂ catalysts for syngas production via ethanol dry reforming // *Fuel*. 2024. Vol. 376. P. 132685. DOI: [10.1016/j.fuel.2024.132685](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132685)

**ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНОГО
НАНОМАТЕРИАЛА ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА**

Чудакова М.В., Андреев Д.С., Коровченко П.А.

**DEPENDENCE OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CARBON
NANOMATERIAL ON TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF CATALYTIC
DECOMPOSITION OF METHANE**

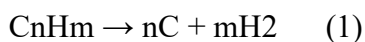
Центр промышленных инноваций «Газпром нефти», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Chudakova.mv@gazprom-neft.ru

Выбросы углекислого газа являются одной из ключевых проблем в экологической составляющей ESG-стратегий, характерной практически для всех отраслей промышленности [1]. В настоящее время одним из основных направлений по снижению углеродного следа является переход к водородной энергетике в различных областях и секторах экономики, поскольку водород является экологически чистым и высокоэнергетическим топливом.

Наиболее эффективной и широко применяемой промышленной технологией получения водорода, на которую приходится около 80% его производства, является паровой риформинг природного газа. Однако, использование данного подхода сопровождается выбросом значительного количества CO₂ (примерно 10 кг CO₂/кг H₂), что делает водород экологически непривлекательным [2]. Возможно дополнительное применение технологий улавливания, утилизации и хранения диоксида углерода (CCUS), но это приводит к удорожанию процесса что, естественно, сказывается на экономической составляющей всей цепочки.

Одним из эффективных альтернативных методов получения водорода является каталитический пиролиз углеводородов (метана, природного газа, пропан-бутановой смеси и т.д.).



Преимуществом данной технологии является отсутствие выбросов CO₂, поскольку, согласно уравнению (1), продуктами разложения являются водород и углерод. Важно отметить, что получаемый углерод является не аморфным, а представляет собой филаменты со структурой нановолокон и/или многостенных нанотрубок. Благодаря этому, такой углерод является продуктом с высокой добавленной стоимостью с широким спектром применения.

Известно, что условия проведения процесса, такие как температура, давление, скорость подачи сырья и прочие факторы, влияют на конверсию сырья, селективность образования целевого продукта и другие показатели гетерогенного процесса. Механизм

образования углеродных нановолокон и нанотрубок в ходе каталитического разложения метана (или других углеводородов) предполагает рост углеродного филамента на металлической частице, благодаря чему строение волокна/трубки в значительной степени зависит не только от природы катализатора, но и от условия проведения процесса.

В данной работе использовали биметаллические Ni-Cu катализаторы, поскольку медь является эффективной промотирующей добавкой никелевого катализатора, способствующей увеличению дисперсности никеля и предотвращению агломерации частиц в процессе разложения метана, что увеличивает срок службы катализатора.

Установлено, что в присутствии катализатора Ni-Cu/SiO₂ изменение скорости подачи сырья влияет не только на основные показатели процесса, но и на текстуру получаемого углеродного продукта. Так при увеличении скорости подачи сырья с 340 до 675 и 1250 л/ч происходит увеличение удельной поверхности углеродного материала, которая составляет 140, 158 и 223 м²/г, соответственно. При этом удельный выход углерода изменяется симбатно и возрастает с 2/8 до 8/69 г/гкат. Важно отметить, что структура формирующихся в ходе процесса филаментов претерпевает изменения с увеличением скорости. Так, при скорости 340 л/ч образуются нановолокна типа «цепь», увеличение скорости до 675 л/ч приводит к образованию бамбукоподобных структур, а при скорости 1250 л/ч формируются волокна со структурой «усечённых вложенных конусов».

Литература

1. Головцова И.Г., Никулин М.В. Влияние трендов устойчивого развития на российские промышленные компании и вектор их технологического развития // *Экономика и управление: проблемы, решения*. 2023. № 12. Т. 9. С. 29—37. DOI: [10.36871/ek.ur.p.r.2023.12.09.004](https://doi.org/10.36871/ek.ur.p.r.2023.12.09.004)
2. Арутюнов В.С., Стрекова Л.Н. Потенциал водородной энергетики и возможные следствия ее реализации // *НефтеГазоХимия*. 2021. №1-2. DOI: [10.24412/2310-8266-2021-1-2-8-11](https://doi.org/10.24412/2310-8266-2021-1-2-8-11)

**ГИДРИРОВАНИЕ CO₂ В ЛЕГКИЕ ОЛЕФИНЫ В ПРИСУТСТВИИ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ**
Никонов Р.А., Бородина Е.М., Ахмина П.В., Скворцова Л.Г., Крючкова Т.А.,
Шешко Т.Ф., Чередниченко А.Г.

**THE CO₂ HYDROGENATION INTO LIGHT OLEFINS IN THE PRESENCE
OF PEROVSKITE-LIKE COMPLEX OXIDES**

Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы, Москва
E-mail: sheshko-tf@rudn.ru

Переход к более устойчивому обществу требует пересмотра методов производства химикатов и топлива, с акцентом на использование альтернативного сырья вместо ископаемых ресурсов. Утилизация CO₂ посредством его трансформации в ценные продукты становится одной из ключевых задач современной химической промышленности. Среди продуктов с высокой добавленной стоимостью легкие олефины весьма привлекательны в качестве основного промышленного сырья. По данным IndexBox [1], к концу 2030 года объём глобального рынка этилена достигнет 148 млн т. Согласно планам развития нефтехимической отрасли, к 2030 году объёмы производства этилена в России увеличатся до 14.2 млн т [2].

Создание катализаторов, устойчивых к воздействию воды, не подвергающихся дезактивации вследствие зауглероживания и при этом обладающих высокой избирательностью по отношению к лёгким олефинам, является одним из ключевых направлений исследований. В последнее время сложные перовскитоподобные оксиды привлекают к себе большое внимание как перспективная альтернатива многим каталитическим системам [3]. Их популярность объясняется экономической доступностью, простотой синтеза и возможностью изменять состав и структуру за счёт частичной или полной замены элементов в А- и В-положениях. Это позволяет управлять стабильностью структуры, электронными свойствами, а также их окислительно-восстановительными, поверхностными и каталитическими свойствами.

Настоящее исследование посвящено изучению гидрирования диоксида углерода в присутствии сложных перовскитоподобных оксидных систем GdCo_xFe_{1-x}O₃ и GdMn_xFe_{1-x}O₃ (x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1). Образцы катализаторов были получены золь-гель методом и охарактеризованы комплексом физико-химических методов, включая ТГА/ДСК, РФА, ИК, РФЭС, РФСА, H₂-ТПВ, N₂-адсорбцию и йодометрическое титрование. Все образцы имеют орторомбическую решетку, схожую морфологию поверхности и пористую структуру. По результатам РФЭС установлено, что металлы в сложных оксидах находятся в гетеровалентных состояниях Fe²⁺/Fe³⁺, Co²⁺/Co³⁺ и Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺, компенсация которых происходит за счет возникновения кислородных

вакансий. Выявлено, что при замещении железа на кобальт или марганец наблюдается уменьшение количества кислородных вакансий в образцах, минимальное значение наблюдается для образца GdMnO_3 вследствие нахождения марганца в гетеровалентном состоянии Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Образцы были протестированы в реакции гидрирования диоксида углерода, а также модельного биосинтез газа в легкие олефины. Было установлено, что гидрирование CO_2 происходит посредством комбинации обратной реакции сдвига водяного пара с образованием CO и его последующего гидрирования до олефинов и парафинов. При всех условиях проведения гидрирования оксидов углерода, продуктами реакции являлись углеводороды $\text{C}_1\text{-C}_3$ и незначительные количества $\text{C}_4\text{-C}_6$. Количественное соотношение продуктов реакции варьировалось в зависимости от состава катализатора: увеличение доли кобальта в составе сложного оксида приводило к росту количества метана в продуктах реакции, а замещение железа марганцем в количестве, не превышающем 80%, наоборот приводило к уменьшению доли образующегося метана и увлечению выходов длинноцепочечных углеводородов.

Замена элемента в В-положении приводит к изменению подвижности кислорода и соотношения поверхностного кислорода (O_s) к кислороду решетки (O_l), что изменяет конверсии оксидов углерода, поскольку они адсорбируются на А-центрах через поверхностный кислород и кислородные вакансии. Соотношение между насыщенными и ненасыщенными углеводородами в продуктах гидрирования также определяется количеством атомарного водорода, способного мигрировать из одних активных участков поверхности в другие, и структурой этих участков. Природа металла в В-положении влияет на форму адсорбции водорода, образование $-\text{CH}_x$ -радикалов и их последующую рекомбинацию в олефины. Fe/Mn-содержащие образцы эффективно катализируют гидрирование модельного биосинтез газа в легкие углеводороды; катализатор GdMnO_3 обладает селективностью по C_{2-3}^- до 37% среди углеводородов C_{1+} при максимальном соотношении олефины/парафины. Между селективностью по легким олефинам и составом катализатора для $\text{GdCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (долей В-элемента в степени окисления 2+) наблюдалась четкая корреляция: максимальная селективность по легким олефинам для образца $\text{GdCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ может быть связана с оптимальным количеством Fe^{2+} и Co^{2+} в структуре сложного оксида.

На основе анализа результатов каталитических экспериментов, данных об эволюции каталитических систем под действием реакционной среды и в предположении, что Gd – O и Gd - V_O являются активными центрами адсорбции CO и CO_2 , а Co^{3+} , Mn^{3+}

и Fe^{3+} в Gd-O-Me — центрами адсорбции H_2 , был предложен адаптированный [4] возможный механизм превращения CO и CO_2 на поверхности перовскитных катализаторов. CO_2 сначала адсорбируется и активируется на активных центрах Gd-O перовскита с образованием карбонатных комплексов $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. В результате гидрирования которых образуются CH_x частицы с последующим ростом цепи с образованием углеводородов C_{2+} . Присутствие металлической фазы кобальта подавляет способность CH_x частиц наращивать цепь [5], способствуя образованию большего количества легких олефинов. Тем не менее, установление механизма образования связи C-C остается предметом активных дискуссий, важнейшим направлением исследований и требует дальнейшего, углубленного изучения для полного понимания его тонкостей и возможностей оптимизации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-29-00341, <https://rscf.ru/project/24-29-00341>

Литература

1. World Ethylene Market Analysis, Forecast, Size, Trends And Insights. Report 2025, IndexBox, <https://www.indexbox.io/store/world-ethylene-market-analysis-forecast-size-trends-and-insights/>
2. План развития газо- и нефтехимии России на период до 2030 года, https://energy2035.ru/general_news/news2602.php
3. Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality // *Chemical reviews*. 2014. V. 114(20). P. 10292—10368. DOI: [10.1021/cr500032a](https://doi.org/10.1021/cr500032a)
4. Liu X., Wang M., Zhou Ch., Zhou W., Cheng K., Kang J., Zhang Q., Deng W., Wang Y. Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa_2O_4 and SAPO-34 // *Chemical Communications*. 2018. V. 54(2). P. 140—143. DOI: [10.1039/C7CC08642C](https://doi.org/10.1039/C7CC08642C)
5. Li T., Zhang L., Liang J., Han Y., Liu Zh., Sui J., Liu Q., Li T., Xing T., Liu G., Zhang P., Feng X., Jin Zh., Tsubaki N. FeCo alloy clusters optimized heterogeneous catalytic interface for driving CO_2 hydrogenation to light olefins // *Advanced Functional Materials*. 2025. ID 2505432. DOI: [10.1002/adfm.202505432](https://doi.org/10.1002/adfm.202505432)

**ОДНОСТАДИЙНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ СО И Н₂
НА ОКСИДНО-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Яшина О.В., Колесникова Е.Е., Колесниченко Н.В.

**ONE-POT PRODUCTION OF LIGHT OLEFINS FROM CO AND H₂
OVER OXIDE-ZEOLYTE CATALYSTS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: yashina@ips.ac.ru

В настоящее время существует необходимость разработки одностадийных процессов и соответствующих многофункциональных каталитических систем для получения продуктов нефтехимического синтеза (C₂–углеводородов и оксигенатов) на основе оксидов углерода. Среди них востребованными продуктами являются низшие олефины, широко применяемые для получения полимеров, пластиков и волокон, используемых для изготовления электронных устройств и транспортных средств. По прогнозам, мировой рынок производства низших олефинов достигнет 329.3 млрд долларов США к 2028 г. [1].

Низшие олефины образуются из СО и Н₂ в условиях синтеза Фишера–Тропша (FT), однако вследствие широкого спектра продуктов с числом атомов углерода от С₁ до С₂₀₊ наблюдается невысокая селективность по указанным углеводородам. Низшие олефины можно получать двухстадийным способом через промежуточную стадию синтеза метанола и диметилового эфира (ДМЭ), с их последующим превращением в олефины. Предлагаемая схема включает стадии очистки ДМЭ, а также предусматривает рециркуляцию больших объемов непрореагировавшего синтез-газа, что приводит к повышению производственных затрат.

В настоящее время успешно разрабатываются комбинированные каталитические оксидно-цеолитные системы, которые сочетают в своем составе оксиды металлов (медьсодержащие катализаторы, алюмоцинковая шпинель, смешанные оксиды Zn и Zr) для образования ДМЭ/метанола и цеолиты (SAPO-34, SSZ-13, морденит, ZSM-5) для получения низших олефинов из образующихся оксигенатов.

В данной работе исследован одностадийный синтез низших олефинов из СО и Н₂ при $T=320^{\circ}\text{C}$ и $P=0.1$ МПа на комбинированном катализаторе, состоящем из оксидного (MegaMax-507/Al₂O₃, алюмоцинковая шпинель ZnAlO_x или бинарный оксид ZnO-ZrO₂) и цеолитного (Mg/HZSM-5) компонентов, являющегося наиболее эффективным катализатором конверсии ДМЭ в низшие олефины [2]. Цель работы — изучение эффективности комбинированного катализатора в условиях, благоприятных

для образования олефинов, в зависимости от природы оксидной составляющей и соотношения компонентов катализатора.

Комбинированные катализаторы получали путем физического смешения гранул оксидного и цеолитного компонентов в массовых соотношениях 1:1, 2:1 и 1:2.

Найдено, что оптимальное соотношение оксидного и цеолитного компонентов составляет 2:1. Результаты конверсии синтез-газа в низшие олефины на комбинированном катализаторе приведены в табл. 1.

Таблица 1. Каталитические свойства комбинированных систем с различными оксидными составляющими в реакции получения низших олефинов из синтез-газа ($T = 320^{\circ}\text{C}$, $P = 0.1$ МПа, $V_{\text{смеси}} = 20.5$ л/ч; соотношение оксидного и цеолитного компонентов 2:1 масс.)

Комбинированный катализатор	Конверсия CO, %	Селективность по УВ, масс.%						Удельная производительность по $\sum \text{C}_2\text{--C}_4=$, ммоль/г·ч ⁻¹
		CH ₄	C ₂ =	C ₃ =	$\sum \text{C}_4=$	$\sum \text{C}_2\text{--C}_4=$	алканы C ₂ +	
MMA-Mg/HZSM-5	6.5	59.4	14.6	10.7	6.0	31.3	9.3	0.18
ZnAlO _x -Mg/HZSM-5	8.0	49.5	14.8	11.6	6.4	32.8	17.7	0.22
ZnO–ZrO ₂ -Mg/HZSM-5	13.7	43.6	15.7	19.7	9.7	45.1	11.3	0.50

Из таблицы видно, что активность оксидных компонентов возрастает в ряду: MegaMax-507/Al₂O₃ < ZnAlO_x < ZnO–ZrO₂. Последний из упомянутых компонентов имеет наибольший средний диаметр пор (27.7 нм), почти вдвое превышающий соответствующие характеристики для MMA (12.1 нм) и алюмоцинковой шпинели (15.8 нм), что, вероятно, обеспечивает большую доступность активных центров для молекул реагентов и благоприятствует десорбции продуктов из пор катализатора. Таким образом, оптимальной оксидной составляющей для создания комбинированного катализатора получения низших олефинов из CO и H₂ является бинарный оксид ZnO–ZrO₂.

Использование бинарного оксида ZnO–ZrO₂ в составе комбинированного катализатора при атмосферном давлении и умеренной температуре позволяет достигать конверсии CO, равной 13.7%, что в 1.5 раза превосходит аналогичный показатель в условиях, применяемых для данного процесса ($T = 400\text{--}500^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{--}3$ МПа, катализатор ZnO–ZrO₂ с молярным отношением Zr/Zn = 2:1 [3]). Такого результата удалось достичь за счет увеличения доли диоксида циркония в 4 раза, что обуславливает образование ДМЭ, превращающегося в олефины при более низкой температуре.

Комбинированный катализатор ZnO–ZrO₂–Mg/HZSM-5 можно рассматривать как основу для разработки каталитических оксидно-цеолитных систем, которые станут эффективными для применения в одностадийных процессах переработки синтез-газа в низшие олефины.

Работа выполнена за счет средств Государственного задания ИИХС РАН

Литература

1. Chernyak S., Corda M., Dath J.-P., Ordonsky V.V., Khondakov A.Y. Light olefin synthesis from a diversity or renewable and fossil feedstocks: state-of the-art and outlook // *Chemical Society Reviews*. 2022. V. 51(18). P. 7994—8044. DOI: [10.1039/D1CS01036K](https://doi.org/10.1039/D1CS01036K)
2. Патент 2445158 (РФ).
3. Cheng K., Gu B., Liu X., Kang J., Zhang Q., Wang Y. Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon-carbon coupling // *Angewandte Chemie*. 2016. V. 128(15). P. 4803—4806. DOI: [10.1002/ange.201601208](https://doi.org/10.1002/ange.201601208)

СЕКЦИЯ IV.

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЯ, ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ И ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

СОДЕРЖАНИЕ

У-IV-1	562
У-IV-2	564
У-IV-3	568
У-IV-4	572
У-IV-5	575
У-IV-6	577
У-IV-7	581
У-IV-8	584
У-IV-9	587
У-IV-10	593
У-IV-11	597
У-IV-12	599
У-IV-13	603
У-IV-14	607
У-IV-15	609
У-IV-16	613
У-IV-17	617
С-IV-1	620
С-IV-2	626
С-IV-3	631
С-IV-4	636
С-IV-5	639
С-IV-6	642
С-III-7	645

**ENHANCEMENT OF HEAVY OIL IN-SITU COMBUSTION USING
SUSTAINABLE IRON BIO-LIGATED CATALYSTS: A COMPARATIVE KINETIC
AND THERMODYNAMIC STUDY**

Khelkhal M.A., Eskin A.A., Vakhin A.V.

Institute of Geology and Oil & Gas Technologies, Kazan Federal University, Kazan

E-mail: amine.khelkhal@gmail.com

The development of environmentally sustainable catalysts for enhanced heavy oil recovery has become increasingly important in the energy sector. This study presents a comprehensive comparative analysis of iron bio-ligated catalysts derived from sunflower oil (Fe-SFO) and tall oil (Fe-TO) for heavy oil oxidation processes in in-situ combustion applications.

Iron bio-ligated catalysts were synthesized using epoxidation/oxirane ring-opening approaches for sunflower oil derivatives and saponification methods for tall oil derivatives. The catalysts were characterized using FTIR spectroscopy, X-ray powder diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). Kinetic analysis was performed using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) at multiple heating rates (5-20°C/min) under air atmosphere. Both isoconversional methods (Friedman and Kissinger-Akahira-Sunose) and model-based approaches were employed to determine activation energies, pre-exponential factors, and thermodynamic parameters.

The Fe-SFO catalyst demonstrated superior catalytic performance with significantly lower activation energy (105.5 kJ/mol) for high-temperature oxidation reactions compared to Fe-TO catalyst (136.4 kJ/mol) and non-catalyzed heavy oil (149.1 kJ/mol). FTIR analysis revealed distinct chemical structures, with Fe-SFO showing prominent ester functionalities that enhance interaction with heavy oil components. Post-oxidation SEM analysis showed that Fe-SFO maintained a more uniform particle size distribution (20-120 nm) compared to Fe-TO, providing larger surface area for catalytic reactions.

Thermodynamic analysis revealed that Fe-SFO catalyst promotes more favorable reaction pathways with lower enthalpy changes (ΔH), reduced entropy changes (ΔS), and significantly decreased Gibbs free energy (ΔG) across all conversion levels. The kinetic predictions demonstrated that Fe-SFO catalyst reduces oxidation times by up to 60% compared to non-catalyzed processes, indicating enhanced combustion front stability.

The iron bio-ligated catalyst derived from sunflower oil (Fe-SFO) exhibits superior catalytic performance for heavy oil oxidation, demonstrating significant potential for sustainable in-situ combustion applications. The lower activation energy requirements, improved thermodynamic favorability, and maintained structural integrity post-oxidation make

Fe-SFO an excellent candidate for environmentally friendly enhanced oil recovery processes. These findings contribute to the development of greener catalytic technologies in the petroleum industry while reducing environmental impact.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant N°. 23-73-10176).

References

1. Khelkhal M.A., Ostolopovskaya O.V., Eskin A.A., Vakhin A.V. Comparative study on the catalytic performance of iron bio-ligated catalysts in heavy oil oxidation // *Fuel*. 2025. V. 379. ID 133049. DOI: [10.1016/j.fuel.2024.133049](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133049)
2. Tajik A., Farhadian A., Khelkhal M.A., Rezaeisadat M., Petrov S.M., Eskin A.A., Vakhin A.V., Golafshani M.B., Lapuk S.E., Buzurov A.E., Kiiamov A., Ancheyta J. Sunflower oil as renewable biomass source to develop highly effective oil-soluble catalysts for *in-situ* combustion of heavy oil // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 453. ID 139813. DOI: [10.1016/j.cej.2022.139813](https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139813)
3. Al-Mishaal O.F., Suwaid M.A., Al-Muntaser A.A., Khelkhal M.A., Varfolomeev M.A., Djimasbe R., Zairov R.R., Saeed Sh.A., Vorotnikova N.A., Shestopalov M.A., Yuan Ch., Hakimi M.H. Octahedral cluster complex of molybdenum as oil-soluble catalyst for improving in situ upgrading of heavy crude oil: Synthesis and application // *Catalysts*. 2022. V. 12(10). P. 1125. DOI: [10.3390/catal12101125](https://doi.org/10.3390/catal12101125)

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И КОЛЛОИДНОЙ
СТАБИЛЬНОСТИ ГУДРОНА ПО РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ-КРАФТСА В
ПРИСУТСТВИИ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА**

Корнеев Д.С., Осницкий Е.М., Белоус Д.Е., Клименко Л.С.

**REGULARITIES OF CHANGES IN THE COMPOSITION AND COLLOIDAL
STABILITY OF TAR BY THE FRIEDEL-CRAFTS REACTION IN THE PRESENCE
OF PHTHALIC ANHYDRIDE**

Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск

E-mail: d_korneev@ugrasu.ru

Современный рост глобального потребления энергоресурсов и постепенное истощение запасов традиционных лёгких нефтей обуславливают вовлечение в промышленную эксплуатацию все более сложного углеводородного сырья — тяжёлых нефтей и природных битумов [1]. Однако их эффективная добыча и переработка осложняется высоким содержанием асфальтенов — наиболее высокомолекулярных полярных компонентов нефти, обогащенных ароматическими ядрами, гетероатомами и металлами [2]. Состав и структурная организация асфальтенов определяет их склонность к самоассоциации за счет различных типов межмолекулярных взаимодействий (π - π стэкинг, водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса) [3]. Это оказывает негативное влияние на реологические свойства нефтей, их коллоидную стабильность, снижая эффективность перекачки флюида [4]. Для повышения стабильности нефтяных дисперсных систем применяются различные методы, включая использование синтетических ингибиторов и растворителей [5], которые не всегда эффективны из-за сложного состава нефти и экономических факторов. Стабильность асфальтенов в сырой нефти зависит от множества параметров, среди которых важную роль играет соотношение между асфальтенами и смолами, так как последние являются природными ингибиторами агрегации асфальтенов [6]. В связи с этим актуальным направлением является химическая модификация высокомолекулярных нефтяных компонентов с целью повышения их поверхностной активности и получения на их основе доступных веществ, ингибирующих агрегацию асфальтеновых частиц [7].

Целью данной работы является установление влияния условий реакции ацилирования компонентов гудрона по Фриделю-Крафтсу в присутствии фталевого ангидрида на состав и коллоидную стабильность образующихся продуктов.

В качестве объекта исследования использовался остаток атмосферно-вакуумной ректификации сборной Западно-Сибирской нефти (гудрон). Взаимодействие гудрона и фталевого ангидрида проводилось при варьировании температуры (25, 65, 100°C), продолжительности процесса (1, 4, 8 ч), концентрации ангидрида в реакционной смеси

(5, 15, 25 мас.%) в присутствии катализатора и без него. В качестве катализатора использовался безводный AlCl_3 , добавляемый в двукратном избытке относительно массы ангидрида. Масса навески гудрона составляла 6 г. В табл. 1 приведены условные обозначения продуктов реакции и условия, при которых они получены.

Таблица 1. Условия получения продуктов ацилирования гудрона.

Продукт	Условия реакции			
	Концентрация ангидрида, мас.%	Температура, °C	Время, ч	AlCl_3
Ф1	5	100	8	+
Ф2	15	100	8	+
Ф3	25	100	8	+
Ф4	5	100	8	-
Ф5	15	100	8	-
Ф6	25	100	8	-
Ф7	25	100	1	+
Ф8	25	100	4	+
Ф9	25	25	8	+
Ф10	25	65	8	+

Групповой (вещественный) состав гудрона и продуктов его ацилирования определяли по стандартной методике аналогично нефтям и нефтепродуктам [8]. Элементный состав определялся с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube методом прямого сжигания при температуре 1200°C. Оценка агрегативной устойчивости исходного гудрона и продуктов его ацилирования проводилась спектрофотометрическим методом при длине волны 800 нм в течение 3600 с (шаг 5 с).

Анализ полученных результатов показывает, что некаталитическое взаимодействие гудрона с фталевым ангидридом способствует дополнительному образованию 3 мас.% асфальтенов вне зависимости от концентрации реагента (табл. 2). При этом снижается содержание смолистых веществ, тогда как доля масел остается неизменной. При проведении реакции в присутствии катализатора в составе образующегося продукта наблюдается практически линейное увеличение содержания асфальтенов до 9.3 мас.% с увеличением концентрации ангидрида в смеси до 25 мас.%. Установлено, что ключевую роль в химической трансформации компонентов гудрона играет концентрация реагентов и наличие катализатора, тогда как температура и продолжительность процесса в меньшей степени оказывают влияние на изменение состава гудрона.

Таблица 2. Состав продукта ацилирования гудрона фталевым ангидридом в зависимости от наличия катализатора и соотношения реагентов (100°C, 8 ч).

Образец	Содержание компонента, % мас.			Содержание кислорода, % мас.
	Масла	Смолы	Асфальтены	
Г _{исх}	64.3	33.3	2.4	0.52
Ф1	64.5	29.8	5.7	0.99
Ф2	64.6	27.1	8.3	*
Ф3	64.5	26.2	9.3	30.23
Ф4	64.2	30.6	5.2	*
Ф5	64.5	30.1	5.4	*
Ф6	64.1	30.7	5.2	*
Ф7	64.5	27.3	8.2	19.50
Ф8	64.1	26.9	9.0	*
Ф9	64.0	29.0	7.0	2.94
Ф10	64.6	26.8	8.6	*
* - анализ не проводился				

Для определения элементного состава были выбраны продукты каталитического взаимодействия гудрона и фталевого ангидрида, полученные в граничных условиях реакции. Установлено, что содержание кислорода возрастает во всех образцах-продуктах ацилирования по сравнению с исходным гудроном. Наибольшим содержанием кислорода характеризуются образцы Ф3 и Ф7 (30.23 и 19.50 мас.%, соответственно), что дополнительно указывает на ключевую роль температуры и концентрации ангидрида в реакционной смеси на глубину протекания реакции и состав образующихся продуктов.

По данным рис. 1 видно, что ацилирование гудрона фталевым ангидридом способствует повышению коллоидной стабильности образующихся продуктов в условиях добавления осадителя (*n*-гексан) в 9-кратном избытке. С увеличением температуры до 100°C, продолжительности реакции до 8 ч и концентрации ангидрида в реакционной смеси до 25 мас.% коллоидная стабильность продуктов ацилирования гудрона возрастает до 95%, тогда как для исходного гудрона данный показатель не превышает 70%.

По совокупности полученных данных установлено, что взаимодействие компонентов гудрона с фталевым ангидридом по реакции Фриделя-Крафтса способствует снижению агрегации и седиментации надмолекулярных частиц в нефтяной системе.

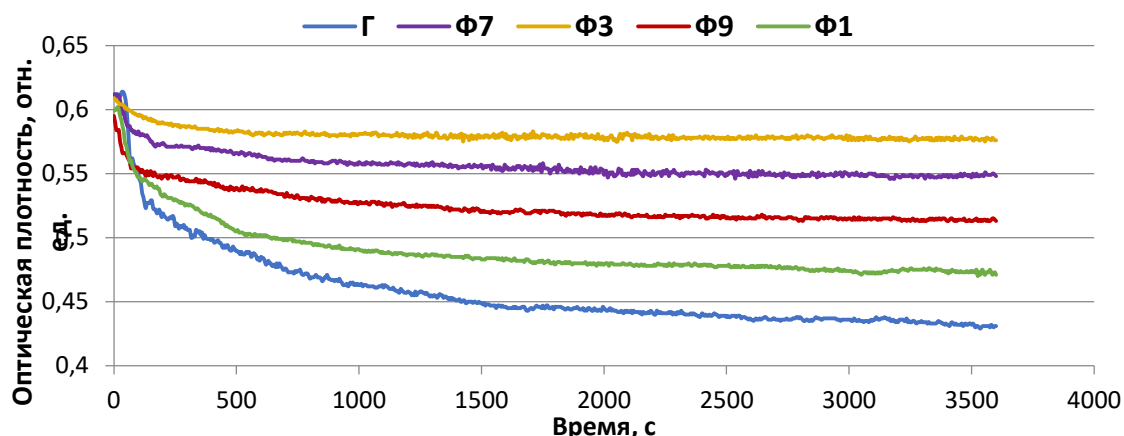


Рис. 1. Коллоидная стабильность гудрона и продуктов его ацилирования при добавлении осадителя.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда и правительства Ханты-Мансийского автономного округа — Югры (Соглашение № 24-23-20151).

Литература

1. Вьюков М.Г. К вопросу о мировых тенденциях в добыче нефти // *Вопросы отраслевого управления*. 2016. № 3. С.49—59.
2. Ramirez-Corredores M.M. The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities. N.-Y., Academic Press, 2017. 776 p.
3. Gray M.R., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X.L. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes // *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25. No. 7. P. 3125—3134.
4. Rogel E., Ovalles C., Moir M. Asphaltene stability in crude oils and petroleum materials by solubility profile analysis // *Energy Fuels*. 2010. V. 24(8). P. 4369—4374. DOI: [10.1021/ef100478y](https://doi.org/10.1021/ef100478y)
5. Amiri R., Khomehchi E., Ghaffarzadeh M. Experimental investigation of a novel multifunctional chemical solution on preventing asphaltene precipitation using two crude oil samples with different molecular properties // *Journal of Molecular Liquids*. 2020. V. 309. P. 113121. DOI: [10.1016/j.molliq.2020.113121](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113121)
6. Yakubov M.R., Abilova G.R., Sinyashin K.O., Milordov D.V., Tazeeva E.G., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Borisova Yu.Yu Inhibition of asphaltene precipitation by resins with various contents of vanadyl porphyrins // *Energy Fuels*. 2016. Vol. 30. No. 8. P. 8997—9002. DOI: [10.1021/acs/energyfuels.6b01503](https://doi.org/10.1021/acs/energyfuels.6b01503)
7. Корнеев Д. С., Савченко А. С., Клименко Л.С. Изменение состава и агрегативной устойчивости нефтяных асфальтенов при обработке изопропиловым спиртом // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: Химия*. 2024. Т. 17(1). С. 85—95.
8. Корнеев Д.С., Осницкий Е.М., Воронежская Н.Г., Певнева Г.С., Клименко Л.С. Изменение состава тяжелой нефти и структуры асфальтенов при обработке изопропиловым спиртом // *Химия твердого топлива*. 2023. Т. 57(2—3). С. 54—58. DOI: [10.31857/S002311772302007X](https://doi.org/10.31857/S002311772302007X)

**ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ
ФРАКЦИЙ В СОСТАВЕ МОДЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ
ВОДЯНОГО ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСПЕРСНЫХ NI-MO
СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Вутолкина А.В.¹, Мустакимова Е.А.¹, Караханов Э.А.¹, Максимов А.Л.²
HYDROCONVERSION OF HEAVY OIL FRACTIONS COMPONENTS IN A
MODEL FEED UNDER WATER-GAS SHIFT REACTION CONDITIONS OVER
DISPERSED NI-MO SULFIDE CATALYSTS**

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

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

E-mail: annavutolkina@mail.ru

На фоне роста спроса на энергоносители и, вместе с тем, необходимости обеспечения ресурсосбережения и рационального природопользования, в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности существует устойчивая тенденция к увеличению глубины добычи и переработки нефти. Диверсификация производства высококачественных топлив и ценных продуктов нефтехимии с вовлечением сырья более низкого качества на фоне ужесточения экологических норм обуславливает потребность топливно-энергетического комплекса в высокотехнологичных процессах и катализаторах.

В тяжелых нефтях высоко содержание смол, асфальтенов, их гетероатомных производных, что обуславливает высокую вязкость и низкую подвижность, затрудняет добычу такого сырья путем закачки газа или водяного пара в пласт. Среди предлагаемых способов интенсификации нефтеотдачи пластов одним из самых перспективных и экономически выгодных является акватермолиз [1]. Этот подход предполагает гидрооблагораживание тяжелой нефти на месте добычи с использованием водяного пара с диспергированным Ni- или Fe-содержащим катализатором при высокой температуре и давлении. Акватермолиз обеспечивает гидрогенолиз углеродных связей и связей C-S, C-O, C-N, деструкцию высокомолекулярных компонентов, что приводит к снижению вязкости сырья [1]. Одной из ключевых проблем данного подхода является сложность последующего удаления воды из органической части нефти, так как образуется стабильная эмульсия типа вода-в-масле.

Одним из подходов к облагораживанию обводненного сырья может быть активация воды при ее взаимодействии с монооксидом углерода по реакции водяного газа [2, 3]. Это позволяет избежать дорогостоящей стадии обезвоживания нефти и использовать воду как источник водорода, необходимого для гидрогенолиза связей углерод-гетероатом и насыщению кратных, в том числе ароматических, связей.

Высокую активность в реакции водяного газа демонстрируют катализаторы на основе сульфидов переходных металлов, которые являются основными компонентами катализаторов гидроочистки [2, 3]. Это позволяет рассматривать такие системы для *one-pot* процесса генерации водорода *in situ* из воды по реакции водяного газа с последующим его вовлечением в гидропревращение ароматических и гетероатомных компонентов нефтяного сырья. Ввиду осуществления процесса при высоких температурах в присутствии воды, привлекательной альтернативой традиционным системам на основе алюмооксидного носителя являются ненанесенные системы, активный компонент которых формируется *in situ* из предшественников, диспергированных в объеме реакционной среды [4-6].

В рамках данной работы проведено исследование каталитических свойств ненанесенных систем на основе сульфидов переходных металлов, активный компонент которых формируется *in situ* из нефтерастворимых предшественников в присутствии сульфидирующего агента и распределен в объеме реакционной среды, в гидропревращении ароматических (2-метилнафталин) и сероорганических (бензотиофен, дибензотиофен) соединений — модельных компонентов тяжелых фракций и нефти — в условиях реакции водяного газа. Изучены закономерности облагораживания многокомпонентного модельного сырья в условиях конкурентной сорбции индивидуальных соединений, учитывающие влияние состава катализатора и реакционной среды, температуры, давления на конверсию, распределение продуктов и маршруты превращения. Для модельного сырья, реальных нефтяных фракций и высокосернистой нефти проведена оценка эффективности процесса облагораживания в зависимости от содержания воды, источника водорода и состава синтез-газа с точки зрения удаления сероорганических соединений и гидрирования ароматических углеводородов.

Для модельного сырья с эквимоллярным соотношением компонентов показано, что при температуре 360—380°C и давлении СО 5 МПа при содержании воды в системе 20 мас.% конверсия 2-метилнафталена за 6—10 ч не превышает 33—34%, в то время как для бензотиофена степень превращения достигает 100%. Для модельного сырья, содержащего 2-метилнафталин и дибензотиофен, конверсия последнего не превышает 12%. Показано ингибирующее влияние бензотиофена на гидрирование 2-метилнафталена, обусловленное стерическими препятствиями при сорбции замещенного ароматического кольца на активных центрах катализатора или высокой скоростью превращения бензотиофена в этилбензол с образованием сероводорода.

Установлено, что в случае сырья, содержащего дибензотиофен, влияние сероорганического компонента на гидрирование 2-метилнафталина менее значимо, а основным фактором, определяющим степень превращения индивидуальных соединений, является конкурентная сорбция.

Изучен состав газовой фазы после проведения гидропревращения модельного сырья в условиях реакции водяного газа. Показано, что в условиях процесса обеспечивается *in situ* генерация водорода по реакции водяного газа (содержание H_2 25–30%об.), а также образование углеводородных газов — продуктов метанирования CO (содержание CH_4 до 20%об.) и процесса Фишера-Тропша (содержание углеводородов C_2 – C_4 23—30%об.). Изучено влияние температуры на состав газовой смеси, эффективность генерации водорода и его вовлечения в гидрирование модельных компонентов во времени.

Показано, что проведение процесса облагораживания высокосернистой нефти и вакуумного газойля с содержанием серы до 2.8 мас.% в условиях реакции водяного газа ($T = 380$ — $400^\circ C$, $P = 5$ МПа) с использованием дисперсных Ni-Mo сульфидных катализаторов позволяет снизить содержание серы в продуктах на 30 мас.% за 6 ч. Установлено, что основные изменения состава происходят во фракциях с температурой выкипания до $400^\circ C$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10022, <https://rscf.ru/project/24-79-10022/>

Литература

1. Suwaid M.A., Al-Mishaal O.F., Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Djimasbe R., Reyimkulyyeva S.U., Abdullah M.A., Al-Qaili A.M., Mikhailova A.N., Zinnatullin A.L., Zairov R.R., Aliev F.A., Vagizov F.G. Water-soluble catalysts based on nickel and iron for *in situ* catalytic upgrading of Boca de Jarugo high-sulfur extra-heavy crude oil // *Energy & Fuels*. 2024. V. 38(2). P. 1098—1110. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.3c03868](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c03868)
2. Vutolkina A.V., Baygildin I.G., Glotov A.P., Cherednichenko K.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Dispersed Ni-Mo sulfide catalysts from water-soluble precursors for HDS of BT and DBT via *in situ* produced H_2 under Water gas shift conditions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 282. ID 119616. DOI: [10.1016/j.apcatb.2020.119616](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119616)
3. Mustakimova E.A., Baigildin I.G., Talanova M.Yu., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A., Vutolkina A.V. Simultaneous hydrotransformation of aromatics and sulfur compounds over unsupported NiMoS catalysts under water gas shift reaction conditions // *Fuel*. 2024. V. 384. ID 134034. DOI: [10.1016/j.fuel.2024.134034](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134034)

4. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем - эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // *Нефтехимия*. 2014. V. 54(5). P. 327—351.
5. Sizova I.A., Maksimov A.L. Nickel-molybdenum sulfide naphthalene hydrogenation catalysts synthesized by the in situ decomposition of oil-soluble precursors // *Petroleum Chemistry*. 2017. V. 57(7). P. 595—599. DOI: [10.1134/S096554411707009X](https://doi.org/10.1134/S096554411707009X)

KINETIC MODELING AND ANALYSIS OF AQUATHERMOLYSIS OF HEAVY CRUDE OIL

Tirado A.^{1,2}, Félix G.^{1,2}, Varfolomeev A.M.¹ and Ancheyta J.^{1,3}

¹Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan, Russia

²Tecnológico Nacional de México/IT de Los Mochis, Los Mochis, Sinaloa, México

³E.S.I.Q.I.E, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México, México

E-mail: ATirado.Kota@kpfu.ru

The development of kinetic models plays a crucial role in designing reservoir simulators capable of accurately predicting and guiding production strategies for heavy crude oil under steam injection processes. However, the complex nature of heavy crude, characterized by its variable composition and the multitude of chemical reactions involved, poses significant challenges in gaining comprehensive insights into the overall reaction mechanisms [1, 2].

This study evaluates reaction rates across a range of reactive systems to identify behaviors in the transformation of crude oil components and reaction gas production. A comprehensive numerical methodology was employed to determine the kinetic behavior of various systems. This unified approach minimizes the impact of methodological differences, such as the choice of objective function, solver, or optimization technique. The reaction scheme includes 13 first-order pathways among pseudocomponents (saturate hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, resins, asphaltenes, and reaction gas), based on established aquathermolysis mechanisms (fig. 1). To simplify modeling, initial compositions were assumed equal to those of the crude oil, and water yields and stoichiometric coefficients were combined into pseudocoeficients [3, 4].

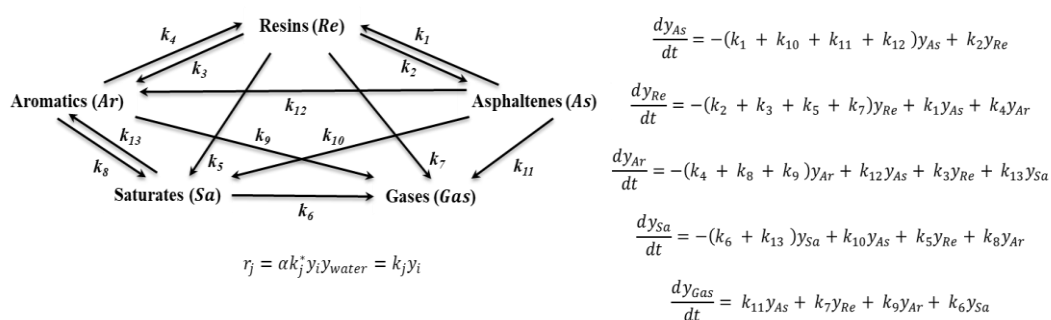


Fig. 1. Proposed reaction scheme for heavy crude oil aquathermolysis.

Parameter estimation was performed via a Monte Carlo-initialized non-linear optimization (interior-point method), constrained by Arrhenius behavior and positivity. The system of differential equations (ODE) was solved using the 4th-order Runge-Kutta method, with average absolute error (AAE%) as the objective function to account for yield variations across SARA fractions and gases. Final parameters were validated through statistical and sensitivity analyses.

The kinetics of SARA fractions and gas production during the aquathermolysis of heavy crude oil with water-soluble catalysts and hydrogen donor were well fitted to experimental data for the various pseudocomponents. Fig. 2 presents the predicted SARA and gas yields at 250°C and 300°C using the fitted parameters.

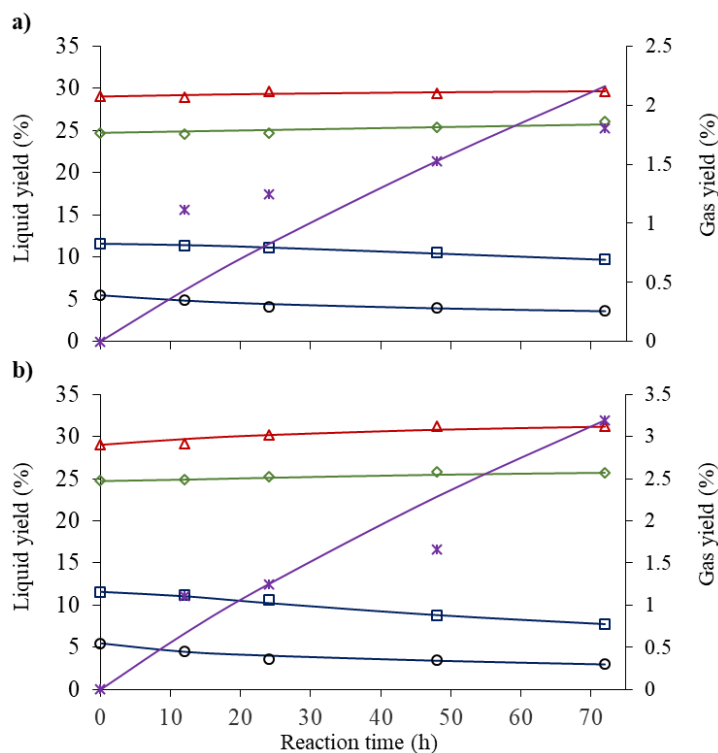


Fig. 2. Comparison of experimental data (symbols) and model predictions (lines) for yields at (a) 250 °C and (b) 300 °C using the optimized kinetic parameters: As (○, —), Re (□, —), Ar (Δ, —), Sa (◇, —), and Gas (*, —).

Findings reveal that non-catalytic aquathermolysis systems generally exhibit the slowest reaction rates across most pathways. In contrast, the highest rates are typically observed in the conversion of asphaltenes to resins and resins to aromatics, including their corresponding reverse reactions. On another hand, reaction pathways leading to gas formation, particularly from aromatic and saturated fractions, show the lowest rates across the different systems studied.

This work was supported by the Russian Science Foundation № 21-73-30023 (extension) dated 22.05.2025, <https://rscf.ru/project/21-73-30023/>

Литература

1. Félix G., Tirado A., Al-Muntaser A., Varfolomeev M.A., Yuan C., Ancheyta J. Catalytic mechanism and kinetics. Catal. *In-Situ* Upgrad. Heavy extra-heavy crude oils, John Wiley &

Sons; 2023. P. 309—81. DOI: [10.1002/9781119871507.ch7](https://doi.org/10.1002/9781119871507.ch7)

2. Wiehe I.A. Process chemistry of petroleum macromolecules. CRC Press; 2008. DOI: [10.1201/9780367800901](https://doi.org/10.1201/9780367800901)

3. Tirado A., Félix G., Suwaid M.A., Al-Muntaser A.A., Antonenko D.A., Afanasiev I.S. Modeling the kinetics of heavy crude oil cu-oleate aquathermolysis // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2023. V. 62(23). P. 9114—9122. DOI: [10.1021/acs.iecr.3c00467](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00467)

4. Zhang X., Che H., Liu Y. Enhanced aquathermolysis of extra-heavy oil by application of transition metal oxides submicro-particles in relation to steam injection processes // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2021. V. 11. P. 4019—4028. DOI: [10.1007/s13202-021-01293-0](https://doi.org/10.1007/s13202-021-01293-0)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Джабаров Э.Г., Петрухина Н.Н.

THE APPLICATION OF PHOSPHIDE CATALYSTS IN HYDROTREATING REACTIONS OF TWO-COMPONENT SYSTEMS CONTAINING ORGANOCHLORINE COMPOUNDS

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: dzhabarov@ips.ac.ru

Технологическая сложность и экологические риски сопутствуют переработке отходов ПВХ. Хотя пиролиз считается основным методом, получаемое пиролизное масло содержит значительные количества хлорированных циклических и ациклических соединений, что делает его непригодным для использования в качестве топлива или нефтехимического сырья [1].

Наши предыдущие исследования гидродехлорирования модельной системы (1,4-дихлорбензол в *n*-гексадекане) с фосфидными катализаторами не в полной мере отражают сложность реальных продуктов пиролиза ПВХ [2]. Последние характеризуются сложным составом и содержат 1—20 мас.% хлора. Ситуация усугубляется при переработке смесей полимерных отходов, когда жидкие продукты могут содержать органические соединения не только хлора, но и кислорода, серы, азота.

Цель данной работы — изучение активности фосфидов переходных металлов синтезированных *in situ* в системах, содержащих хлорорганические соединения.

Были получены сравнение каталитической активности в реакции гидродехлорирования 1,4-дихлорбензола в присутствии фосфидов переходных металлов, синтезируемых *in situ* из красного фосфора (рис. 1). Фосфид никеля демонстрирует максимальную степень деchlorирования (67%) среди исследованных катализаторов, продуктовая смесь на 91% состоит из бензола. По степени

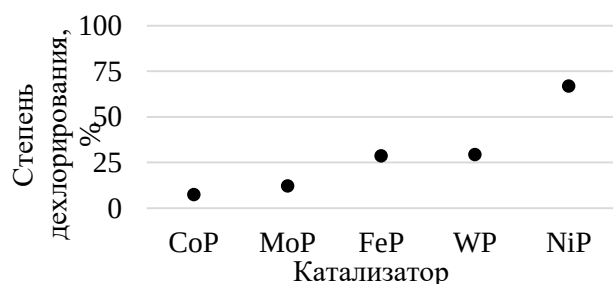


Рис. 1. Степень деchlorирования 1,4 дихлорбензола в присутствии фосфидных катализаторов. Условия: 6 МПа H_2 , 340°C, 10%-ный раствор 1,4-дихлорбензола в *n*-гексадекане, мольное соотношение Me/1,4-дихлорбензол = 1/60

деchlorирования можно расположить фосфиды металлов в следующем порядке: $Co < Mo < Fe < W < Ni$.

Среди исследованных катализаторов фосфид молибдена проявил наибольшую активность, обеспечив степени деchlorирования 49% и обессеривания 74%. Фосфиды никеля, железа и вольфрама показали средние результаты по обоим реакциям; *особо выделяется* высокая степень обессеривания на фосфиде железа.

Фосфид кобальта не показал значимой активности. По совокупной эффективности в дехлорировании и обессеривании катализаторы образуют ряд активности: $\text{Co} < \text{W} < \text{Fe} \approx \text{Ni} < \text{Mo}$ (рис. 2).

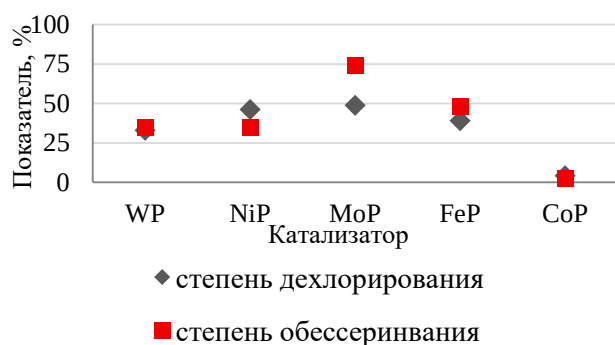


Рис. 2. Степень дехлорирования 1,4-дихлорбензола и обессеривания бензотиофена в присутствии фосфидных катализаторов. Условия: молярное соотношение $\text{Me}/1,4\text{-дихлорбензол}$ 1/30 и $\text{Me}/\text{бензотиофен}$ 1/30.

Сравнение с данными гидродеchlorирования в однокомпонентной системе показывает двукратное снижение степени дехлорирования на фосфиде никеля. Фосфид кобальта, демонстрировавший в однокомпонентной системе достаточную активность по дехлорированию, в присутствии бензотиофена теряет её практически полностью. Примечательно, что на фосфиде молибдена добавление

серусодержащего соединения приводит к росту степени дехлорирования с 12% до 49%. Этот эффект объясняется образованием каталитически активной в гидрообессеривании фазы дисульфида молибдена. Также отмечено повышение степени дехлорирования на фосфиде железа при введении бензотиофена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 24-29-00401.

Литература

1. Zakharyan E.M., Petrukhina N.N., Maksimov A.L. Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 1 // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020. V. 93. P. 1271—1313. DOI: [10.1134/S1070427220090013](https://doi.org/10.1134/S1070427220090013)
2. Джабаров Э.Г., Кузьмин В.Д., Петрухина Н.Н., Захарян Е.М. Синтез *in situ* ненанесенных фосфидов никеля и исследование их активности в реакции гидродеchlorирования 1,4-дихлорбензола // *Наногетерогенный катализ*. 2024. Т. 9(2). С. 91—100. DOI: [10.56304/S2414215824020011](https://doi.org/10.56304/S2414215824020011) [[Dzhabarov, E.G., Kuz'min, V.D., Petrukhina, N.N., Zakharyan E.M. *In situ* synthesis of unsupported nickel phosphides and their activity in 1,4-dichlorobenzene hydrodechlorination // *Petroleum Chemistry*. 2024. V. 64. P. 1169—1178. DOI: [10.1134/s0965544124080103](https://doi.org/10.1134/s0965544124080103)]]

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

Гончаров А.В., Кривцов Е.Б.

REGULARITIES OF CHANGES IN THE DISTILLATE FRACTIONS COMPOSITION OF HIGH-SULFUR OIL RESIDUES CRACKING PRODUCTS

Институт химии нефти СО РАН, Россия, Томск

E-mail: mad111-2011@mail.ru

Вследствие увеличения доли остатков атмосферно-вакуумной перегонки нефти (мазуты, гудроны) в балансе нефтеперерабатывающей промышленности возникает необходимость в создании простых и эффективных методов их облагораживания [1]. При этом основные проблемы при переработке нефтяных остатков связаны с высоким содержанием в них смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Склонность этих компонентов к конденсации с образованием кокса, как при термических, так и при термокаталитических процессах, значительно осложняет переработку такого сырья. Высокое содержание гетероатомов в составе САВ, в первую очередь серы, приводит к обогащению продуктов переработки гудронов низкомолекулярными гетероатомными соединениями [2]. В связи с этим, создание эффективных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков в светлые фракции с низким содержанием серы невозможно без знаний о термической стабильности и основных маршрутах образования низкомолекулярных сернистых соединений (в первую очередь производных тиафена) в составе продуктов. Таким образом, целью данной работы являлось установление закономерностей накопления серосодержащих компонентов в процессе крекинга высокосернистых нефтяных остатков.

Объектами исследования (табл. 1) являлись мазут Новокуйбышевского НПЗ (НМ), а также гудрон, полученный из нефти Зюзеевского месторождения (ЗГ). Остатки характеризуются высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, мас. %: 39.3 и 58.3, соответственно. Кроме того, объекты исследования являются высокосернистыми — содержат 3.04 и 6.43 мас. % серы.

Таблица 1. Физико-химические характеристики объектов исследования.

Объект	S _{общ}	Масла	Смолы	Асф.	T _{н.к.}	Фракционный состав, % мас.		
						200-360 °C	360-500°C	>500°C
НМ	3.04	60.7	33.6	5.7	343.0	1.4	77.9	20.7
ЗГ	6.43	41.7	37.8	20.5	474.0	0.0	0.0	100.0

Термический крекинг объектов исследования проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см³. Масса навески нефтяного остатка составляла 7 г. Крекинг проводили

при следующих условиях: температура — 500°C, продолжительность эксперимента варьировалась от 15 до 60 мин.

Определение вещественного состава объектов исследования и продуктов их крекинга определяли по стандартной методике (СТО 1246–2011, ИХН СО РАН).

Фракционный состав масел, выделенных из жидких продуктов крекинга нефтяных остатков устанавливали методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристалл-2000М» (СКБ “Хроматэк”, Россия) с кварцевой капиллярной колонкой 30 м×0.22 мм, со стационарной фазой SE-54, газ-носитель — He. Детектор — пламенно-ионизационный (ПИД). Линейное повышение температуры составляло от 45 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки — 15 град/мин. Идентификацию углеводородов и разделение отрезков хроматограмм на бензиновую (н.к.–200) и дизельную (200—360°C) фракцию проводили по временам удерживания *n*-алканов: ундекана (C₁₁, температура кипения (T_{кип}) — 196°C) и генэйкозана (C₂₁, T_{кип} = 356°C).

Определение содержания серы в продуктах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0.0002% до 5%.

Анализ сернистых соединений жидких продуктов крекинга нефтяных остатков проводили методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-фотометрическим детектором (ПФД). Качественный состав сернистых соединений определяли путем сравнения времен удерживания анализируемых компонентов с модельными серосодержащими соединениями: тιοфен (T_{кип} = 84°C), бензотиофен (T_{кип} = 222°C), дибензотиофен (T_{кип} = 333°C), а также с привлечением литературных данных [3, 4]. Количественное содержание сероароматических соединений во фракциях определялось путем пересчета суммы площадей идентифицированных пиков (в отн.%) на общее содержание серы в исследуемом образце (в мас.%).

Было установлено, что объекты исследования в своем составе содержат значительное количество смолисто-асфальтовых компонентов (табл. 2), при термообработке происходит деструкция преимущественно смол с образованием твердых продуктов уплотнения и газа. На начальном этапе крекинга гудрона Зюзеевской нефти преобладают реакции деструкции асфальтенов с образованием смол и масел, что вероятно, связано с высоким содержанием асфальтенов в гудроне, которое позволяет им активно участвовать в реакциях, как конденсации, так и деструкции. Увеличение продолжительности крекинга нефтяных остатков НМ и ЗГ с 15 до 60 мин приводит к снижению количества смолисто-асфальтовых веществ в составе продуктов крекинга,

вследствие интенсификации процессов газо- и коксообразования, а также реакций деструкции с образованием низкомолекулярных компонентов.

Таблица 2. Состав продуктов крекинга нефтяных остатков.

Объект	Условия	Содержание компонентов, % мас.						
		Г ¹	К ²	М ³	С ⁴	А ⁵	Н.К.—200°С	200—360°С
НМ	Исходный	0.0	0.0	60.7	33.6	5.7	0.0	1.4
	15 мин	18.4	0.3	58.6	16.5	6.2	13.2	29.4
	30 мин	19.7	5.2	56.7	13.5	4.9	27.9	23.4
	45 мин	22.5	11.7	53.7	8.6	3.5	27.2	20.3
	60 мин	26.2	16.0	48.0	9.0	0.8	30.6	16.9
ЗГ	Исходный	0.0	0.0	41.7	37.8	20.5	0.0	0.0
	15 мин	10.4	17.5	53.5	9.9	8.7	18.8	26.3
	30 мин	13.7	24.5	52.0	8.3	1.5	19.2	24.7
	45 мин	14.7	25.3	50.2	9.1	0.7	20.1	22.9
	60 мин	20.7	37.9	34.0	6.8	0.6	16.0	15.0

Примечание: 1 — газообразные продукты, 2 — кокс, 3 — масла, 4 — смолы, 5 — асфальтены.

При определении фракционного состава жидких продуктов крекинга нефтяных остатков установлено, что термическая обработка продолжительностью 15 мин, способствует увеличению выхода дизельной фракции, что связано с деструкцией смолистых компонентов. Увеличение продолжительности процесса приводит к снижению содержания фракции 200—360°С, что объясняется преобладанием реакции крекинга компонентов дизельной фракции над реакциями деструкции смол, что способствует увеличению выхода фракции Н.К.—200°С.

При исследовании распределения *n*-алканов в составе дистиллятных фракций, выделенных из жидких продуктов крекинга тяжелых нефтяных остатков НМ и ЗГ (табл. 3), установлено, что при незначительной продолжительности термообработки образуются *n*-алканы, которые входят в состав бензиновой и дизельной фракций. Увеличение продолжительности термообработки нефтяных остатков способствует протеканию реакций крекинга *n*-алканов, входящих в состав фракции 200—360°С, с образованием *n*-алканов С₆-С₁₁, в следствие чего их содержание во фракции Н.К.—200°С увеличивается. Кроме того, источником низкомолекулярных *n*-алканов могут являться длинные алкильные заместители, находящиеся на периферии ароматического ядра молекул смол и асфальтенов. Увеличение продолжительности крекинга НМ и ЗГ до 60 минут приводит к снижению содержания *n*-алканов дистиллятных фракциях, что вероятно обусловлено протеканием вторичных реакций, приводящих к образованию побочных продуктов.

Таблица 3. Распределение *n*-алканов в составе дистилятных фракций

Объект	Условия	Содержание <i>n</i> -алканов во фракции, мас.%		
		Н.К.—200°C	200—360°C	>360°C
НМ	15 минут	5.41	5.72	4.08
	30 минут	7.49	5.98	1.71
	45 минут	8.23	4.57	1.16
	60 минут	6.34	3.68	0.10
ЗГ	15 минут	5.41	5.69	2.29
	30 минут	5.45	5.50	1.87
	45 минут	5.67	5.11	1.83
	60 минут	4.24	3.77	1.04

Анализ результатов определения содержания серы в составе жидких продуктов крекинга (табл. 4) показал, что термический крекинг нефтяных остатков приводит к образованию гомологов тиафена и бензотиафена, которые накапливаются в составе дистилятных фракций. При увеличении продолжительности термообработки НМ и ЗГ (30 мин) наблюдается увеличение содержания серы в составе фракции 200—360°C, вероятно, это связано с отрывом серосодержащих структурных фрагментов молекул смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных сернистых соединений, которые попадают в состав масел. Увеличение продолжительности крекинга до 45 мин, способствует крекингу серосодержащих компонентов фракции 200—360°C, вследствие этого, повышается содержание серы в бензиновой фракции.

Таблица 4. Содержание серы в составе дистилятных фракций.

Объект	Условия	S _{общ} в маслах	Содержание серы во фракции, мас.%			
			Н.К.—200°C	200—360°C	>360°C	>360°C + S _{см-асф}
НМ	15 минут	1.36	0.273	1.028	0.059	1.110
	30 минут	1.87	0.150	1.691	0.028	0.288
	45 минут	1.58	0.442	1.115	0.023	0.433
	60 минут	1.26	0.341	0.878	0.041	0.181
ЗГ	15 минут	1.80	0.972	0.797	0.031	1.971
	30 минут	2.24	0.658	1.543	0.040	0.470
	45 минут	2.17	0.726	1.427	0.017	0.187
	60 минут	1.54	0.373	1.155	0.017	0.252

Увеличение продолжительности процесса термообработки до 60 мин способствует интенсификации реакций крекинга и конденсации высокомолекулярных серосодержащих компонентов нефтяных остатков в побочные продукты, что в свою очередь приводит к снижению содержания серы в составе дистилятных фракций.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

Литература

1. Che Y., Hao J., Zhang J., Qiao Y., Tian Y. Vacuum residue thermal cracking: Product yield determination and characterization using thermogravimetry-fourier transform infrared spectrometry and a fluidized bed reactor // *Energy Fuels*. 2018. V. 32(2). P. 1348—1357. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.7b03364](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03364)
2. Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якупов И.Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18(20). С. 60—64.
3. Safa M. A., Al-Shamary T., Al-Majren R., Bouresli R., Ma X. Reactive of various alkyl dibenzothiophenes in oxidative desulfurization of middle distillate with cumene hydroperoxide // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31. P. 7464—7470. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.7b01272](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01272)
4. Chen X., Li H., Zhang L., Shi Q., Zhao S., Xu C. Direct sulfur-containing compounds analysis in petroleum via (+) ESI FT-ICR MS using HBF₄ as ionization promoter // *Fuel*. 2020. V. 278. ID. 118334. DOI: [10.1016/j.fuel.2020.118334](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118334)

**ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПРОДУКТОВ
ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ ДЕАЗОТИЗАЦИИ ПРИРОДНОГО
ГАЗА**

Грушевенко Е.А., Атласов В.Р., Голубев Г.С.

**POLYSILOXANE MEMBRANES FROM POLYOLEFIN PROCESSING
PRODUCTS FOR NATURAL GAS DENITROGENATION**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

Добыча, подготовка к транспортировке и переработка углеводород содержащих газов (таких как природный газ, попутный нефтяной газ, нефтезаводские газы) крайне актуальная задача для нашей страны. Особенно в части месторождений многокомпонентного природного газа (например, месторождения Восточной Сибири). Многокомпонентный природный газ в своем составе помимо метана содержит значимые количества благородных газов (гелий, аргон, криптон, ксенон), азота, кислых газов и углеводородов C_{2+} . Поскольку газ с этих месторождений преимущественно уходит на экспорт, то выделение вышеперечисленных компонентов является стратегической задачей по сохранению и рациональному использованию природных ресурсов. случае разделение природного газа с применением мембранного разделения можно получить несколько технологических потоков: 1) потока, обогащенного по фракции C_{2+} ; 2) потока, обогащенного по метану; 3) потоку, обогащенного по инертным газам (гелий, азот и др). Такое разделение обеспечивается специфической селективностью мембран в отношении указанных компонентов. Технологическое оформление мембранной газоразделительной установки может позволить проводить данное разделение с небольшими потерями в давлении технологических газовых потоков, что позволит минимизировать затраты на повторное сжатие. Важной научной и практической задачей в этой связи является разработка композиционных мембран, позволяющих осуществить такое кондиционирование природного газа, обеспечивая высокую селективность и производительность мембранного блока.

Для решения такой задачи интерес представляет применение высокопроницаемых полиалкилметилсилоксановых мембран, в боковую цепь которых вводится олефиновая фракция заданного состава. Получение такой олефиновой фракции может быть осуществлено путем термоллиза полиолефинов.

Разработка основ технологии переработки отходов полиэтилена и полипропилена в ценное нефтехимическое сырье позволит повысить эффективность использования ископаемых углеводородов, создать новые источники углеродсодержащего сырья и повысить экологичность нефтехимии в целом. В данной

работе разработаны газоразделительные мембраны на основе полиалкилметилсилоксанов, в боковые группы которых будут введены алкильные заместители из олефинового концентрата, полученного в результате термолитического разложения вторичных полимерных отходов (на примере полиэтилена).

Олефиновый концентрат был получен в ходе термолиза гранул полиэтилена (Sigma-Aldrich, $M_n = 300\,000$ г/моль) при 4 атм и 450°C при непрерывном отводе продукта из зоны реакции. Полученный концентрат олефинов был отогнан на фракции н.к.—116°C и н.к.—350°C. Полученные фракции олефинового концентрата применяли для синтеза полиалкилметилсилоксанов.

Синтез полиалкилметилсилоксанов проводили путем полимераналогичного превращения полиметилгидросилоксана ($M_n = 1900$ г/моль) по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда. В реакционную смесь последовательно вводили олефиновый концентрат и сшивающий агент (полидиметилсилоксан, 1,7-октадиен). Реакцию проводили при 60°C. Последующее формирование мембраны проводили путем полива полимерного раствора на армирующую нержавеющую сетку, закрепленную на тefлоновой чашке Петри, и сушку полимерной пленки при 80°C и атмосферном давлении в течение 12 ч, а затем при 80°C при 400 мм.рт.ст. в течение 5 ч.

Определено влияние типа и длины сшивающего агента на структуру и транспортные свойства полиалкилметилсилоксанов. Показано, что сшивка диеновым углеводородом позволяет получить более селективный полимер, в то время как полисилоксановая сшивка позволяет увеличить его проницаемость. Продemonстрировано, что введение олефинов из фракции н.к.—116°C позволяет получать более селективные в отношении пары CH_4/N_2 мембранные материалы, Тонкая настройка межцепного расстояния позволяет разделять молекулы с небольшими различиями в размерах, в частности, повысить селективность разделения пары CH_4/N_2 с 3.3 до 4.1.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-10222, <https://rscf.ru/project/25-79-10222/>.

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ РЕГЕНЕРИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ И ДОНОРОВ ВОДОРОДА

Докучаев И.С., Шарипова Э.Т., Ажищева О.С., Максимов Н.М., Тыщенко В.А.

THERMAL CRACKING OF VACUUM RESIDUES IN THE PRESENCE OF A REGENERATED HYDROCLEANING CATALYST AND HYDROGEN DONORS

Самарский государственный технический университет, Самара

E-mail: e2.71@mail.ru

Актуальной проблемой нефтеперерабатывающей промышленности является постепенное снижение качества перерабатываемого сырья из-за истощения запасов легкой нефти. Возникает необходимость использовать сложную для переработки тяжелую нефть, запасы которой составляют значительные 60—70% от всей сырой нефти [1, 2].

Задачей нефтеперерабатывающей промышленности является разработка эффективных энергоемких технологий по облагораживанию и переработке тяжелой нефти и нефтяных остатков [3, 4].

В рамках исследуемого процесса переработки гудрона предлагается исключение из каталитической системы газообразного водорода и замена его на альтернативный источник водорода в виде промышленной нефтяной фракции гидрированного легкого газойля каталитического крекинга или вторичного полиэтилена высокого давления.

Обнаружено, что атомарный водород, образующийся *in situ* из жидких доноров водорода в системе более активен, чем молекулярный газообразный водород, что подчеркивает перспективность предложенного подхода к переработке нефтяных остатков [5, 6].

В качестве катализатора процесса предлагается использовать регенерированный отработанный алюмокобальтмолибденовый катализатор гидроочистки с целью интенсификации реакций переноса водорода. Физико–химические свойства образца катализатора представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства образца катализатора

Свойство	Значение
Содержание CoO, % масс.	4.21
Содержание MoO ₃ , % масс.	24.95
Удельная площадь поверхности, м ² /г	196.6
Удельный объем пор, см ³ /г	0.49
Эффективный диаметр пор, нм	9.13
Кислотность, мкмоль NH ₃ /г	802

Эксперименты по крекингу гудрона в присутствии доноров водорода проведены в условиях автоклава. В реактор загружался гудрон в количестве 270 г и, при необходимости, образец донора водорода, а также 0.27 г катализатора (0.1 мас.% на гудрон) в виде фракции с размером частиц 0.5—1.0 мм. Производился нагрев и выдержка сырьевой смеси в течение 30 мин при заданной температуре процесса. Далее реактор охлаждался до 25°C и через газовый счетчик выгружался газ реакции, производился расчет плотности газа по результатам хроматографии с использованием газового хроматографа Кристалл–5000.2 с детектором по теплопроводности и гелием в качестве газа-носителя. Выполнялся расчет массы выделившегося в результате эксперимента газа. Жидкий продукт реакции выгружался с фиксацией массы и подвергался разгонке по ГОСТ 2177–99 на узкие фракции: фр. н.к.—180°C, фр. 180—350°C и фр. 350—к.к. Масса кокса определялась вычетом из исходной массы сырьевой смеси массы газа и массы полученных жидких фракций. По результатам расчетов сводился общий материальный баланс процесса. При использовании растворителя–донора водорода его масса вычиталась из массы полученных светлых фракций, что позволило исключить из результатов расчетов повышение выхода светлых фракций за счет введения образцов легкого газойля каталитического крекинга. При введении в систему образцов полимеров материальный баланс рассчитывался исходя из представлений о совместной переработке гудрона и доноров водорода, как тяжелого нефтяного сырья.

В табл. 2 представлен сравнительный материальный баланс серии экспериментов по крекингу в отсутствие водорода, крекингу с добавкой полиэтилена высокого давления (ПВД) и крекингу с добавкой фракции гидрированного легкого газойля каталитического крекинга ГИД ЛГКК (фр. 220—260°C).

Результаты исследования свидетельствуют о значительном снижении выхода кокса при введении доноров–водорода (7.3—10.3 мас.% в зависимости от варианта исполнения процесса).

Выход светлых фракций увеличивается в процессах переработки гудрона в присутствии донора водорода и образца катализатора, относительно совместной термической переработки (прирост в 1.0 мас.% при использовании ПВД и прирост в 0.9 мас.% при использовании ГИД ЛГКК (фр. 220—260°C).

Наибольшая эффективность по выходу светлых фракций и снижению выхода кокса наблюдается при использовании в качестве донора водорода ГИД ЛГКК (фр. 220—260°C) в количестве 5 мас.% в присутствии образца катализатора.

Таблица 2. Сравнительный материальный баланс серии экспериментов по крекингу гудрона в присутствии доноров водорода (460°C; 0.1 МПа; фр. 0.5—1.0 мм; 0.1 мас.% катализатора).

Статья баланса	Выход, % масс.					
	ТК	КАТ	ПВД (2.5 мас.%) (без кат.)	ПВД (2.5 мас.%)	ГИД ЛГКК (фр. 220— 260°C) 5 мас.% (без кат.)	ГИД ЛГКК (фр. 220— 260°C) 5 мас.%
Приход:						
Сырье	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Расход:						
Газ	1.0	1.1	0.8	0.7	0.4	1.4
фр. нк–180 °С	12.9	13.5	12.3	12.5	13.6	14.4
фр. 180–350 °С	21.9	22.5	22.1	22.9	22.2	22.3
фр. 350–кк	27.2	27.4	35.5	34.2	34.3	35.2
Кокс + потери	37.0	35.5	29.3	29.7	29.5	26.7
Итого:	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Выход светлых, % масс.	34.8	36.0	34.4	35.4	35.8	36.7
Прирост светлых, % масс.	–	+1.2	–0.4	+0.6	+1.0	+1.9
Снижение выхода кокса, % масс.	–	–1.5	–7.7	–7.3	–7.5	–10.3

Предложенный вариант технологии крекинга тяжелых нефтяных остатков способен повысить эффективность переработки углеводородного сырья на нефтеперерабатывающих заводах, а также частично заменить известные зарубежные технологии и уменьшить зависимость от внешних поставщиков.

Литература

1. Kim S.-H., Kim K.-D., Lee H., Lee Y.-K.. Beneficial roles of H-donors as diluent and H-shuttle for asphaltenes in catalytic upgrading of vacuum residue // *Chemical Engineering Journal*. 2017. V. 314. P. 1—10. DOI: [10.1016/j.cej.2016.12.119](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.119)
2. K. Klavers and L. Atkins. «Global Heavy Crude Oil Outlook to 2030» in 20th World Petroleum Congress, 2011: World Petroleum Congress.
3. Chen Z., Wang Y., Wu J., Wang B., Jiang T., Yu J., et al. Composition of sulfur species in deasphalted oils and their molecular-level transformation during the hydrotreating process // *Fuel*. 2022. V. 328. DOI: [10.1016/j.fuel.2022.125335](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125335)
4. Yeletsky P.M, Zaikina O.O, Sosnin G.A, Kukushkin R.G, Yakovlev V.A. Heavy oil cracking in the presence of steam and nanodispersed catalysts based on different metals // *Fuel Process Technology*. 2020. V. 199. DOI: [10.1016/j.fuproc.2019.106239](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106239)
5. Cheng J., Liu Y.H., Que G.H., Lou Y. Hydrocracking of Gudao residual oil with dispersed catalysts using supercritical water-syngas as a hydrogen source. Part II: the comparison of residue hydrocracking in different hydrogen sources // *Petroleum Science and Technology*. 2006. V. 24 (11). P. 1339—1346. DOI: [10.1081/Lft-200056751](https://doi.org/10.1081/Lft-200056751)
6. Peng R., Yuan D.-H., Dai L.-Sh., Shao Zh.-C., Yang J.-Y., Huang Z.-B., Zhan L., Gong J.-H., Yuan P.-Q. Strategies for adding tetralin in thermal processing of heavy oil // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2023. V. 170. DOI: [10.1016/j.jaap.2023.105885](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105885)

KINETICS ON THE HEAVY OIL UPGRADING UNDER SUPERCRITICAL WATER

Felix G.^{1,2}, Djimasbe R.¹, Tirado A.^{1,2}, Varfolomeev M.A.¹, Ancheyta J.^{1,3}

¹ *Department of Petroleum Engineering, Kazan Federal University, Kazan, Russia*

² *Tecnologico Nacional de Mexico/IT de Los Mochis, Los Mochis, Sinaloa, Mexico*

³ *Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, Zacatenco, Mexico City, 07738, Mexico*

E-mail: kfeliks.lugo@kpfu.ru

Introduction. Fossil fuels, particularly crude oil, are projected to meet approximately 55% of global energy demand within the next two decades, with unconventional hydrocarbons constituting about 70% of the world crude oil reserves. Heavy crude oil, while abundant, presents significant challenges due to its high viscosity, presence of heavy fractions (asphaltenes), and impurities, which complicate recovery and upgrading processes and can reduce catalyst effectiveness [1, 2]. Hydrothermal technologies, categorized by temperature, include aquathermolysis (200—320°C), subcritical water (320—374°C), and supercritical water (>374°C). At increased temperatures, the cleavage of C—S, C—O, and C—N bonds is enhanced, promoting the generation of smaller molecular compounds. The reaction mechanism in SCW is predominantly free radical ($H\bullet$ and $HO\bullet$) rather than ionic (H^+ and $HO-$). A notable advantage of SCW is its ability to diminish coke production by increasing hydrogen release, which neutralizes free radicals. Kinetic modeling is a vital tool for understanding these complex reactions [3, 4]. However, the existing models sometimes featured a limited number of "lumps" (components) or hypothetical pseudocomponents that are difficult to track. This study aims to provide a more detailed kinetic analysis for Ashalcha heavy crude oil upgrading using SCW, incorporating SARA, gas, and coke fractions, and proposing new reaction pathways.

Methodology. Experiments were conducted at temperatures of 380, 400, and 420°C and reaction times ranging from 15 to 120 min in a 500 mL batch reactor. After reaction, products were separated and weighed, and for liquid products the SARA composition of both the original crude oil and upgraded oils was determined using the ASTM D 4124 method. For kinetic modeling, three six-lump reaction schemes (fig. 1) were investigated based on reported reactions for heavy oil upgrading with SCW. Model 1 (widely reported scheme) incorporates cracking and condensation reactions among SARA fractions, including aromatization, and gas production from all fractions (including coke), finally holds asphaltenes as the sole coke precursor. Model 2 is based on all pathways in Model 1 and additionally considers the polymerization of resins to produce coke. Meanwhile, Model 3 extends Model 1 by including the decomposition of coke into asphaltenes. All proposed reactions were assumed to follow

first-order kinetics, and their reaction rate coefficients were described by the Arrhenius equation.

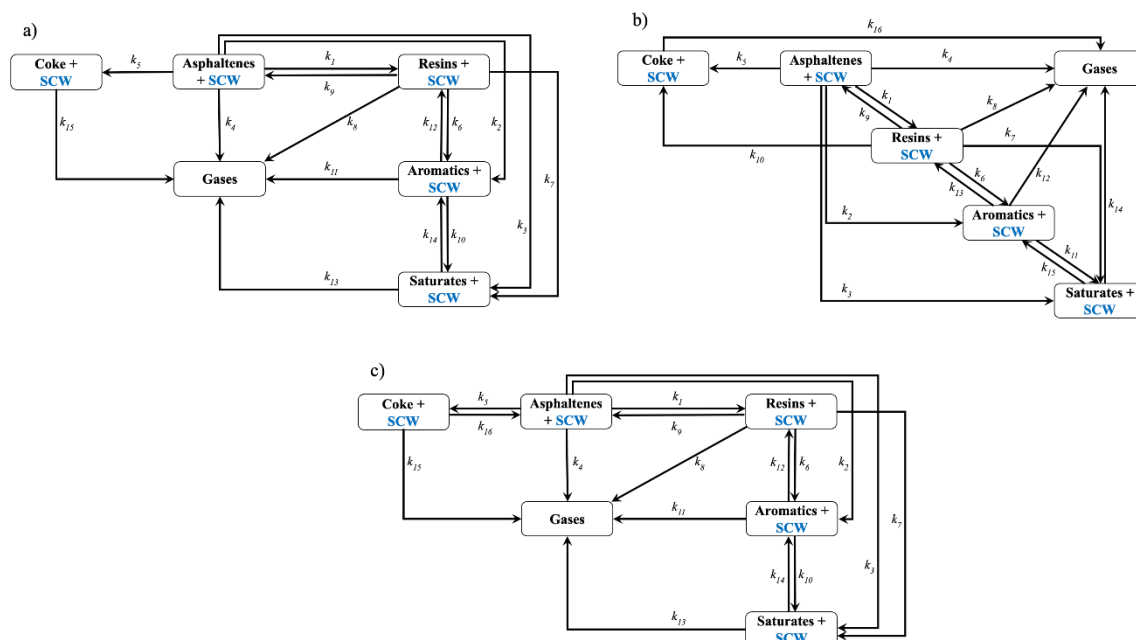


Figure 1. Six-lump reaction schemes proposed for the kinetic models of Ashalcha heavy crude oil conversion at SCW conditions based on SARA fractions. Model 1 (a), Model 2 (b), and Model 3 (c).

Results and discussions. The global reaction order for asphaltenes conversion was corroborated to be first-order, which aligns with findings from other studies. The estimated kinetic parameters for the three models (Table 1) revealed important insights:

- ❖ For Model 1, at 380°C, higher reaction rate coefficients were found for in-series cracking and condensation of maltenes (resins $\rightleftharpoons$ aromatics $\rightleftharpoons$ saturates), with forward reactions having larger values. Asphaltenes polymerization to coke also exhibited large values. At 400°C and 420°C, parameters for reactions involving resins and asphaltenes, and their parallel reactions to produce saturates and gases, increased significantly.
- ❖ Similar to Model 1, in Model 2, the main route was the in-series reactions of maltenes, but coke was predominantly produced from resins rather than asphaltenes. The addition of the resins-to-coke pathway did not fundamentally alter the overall reaction mechanism but shifted the primary coke precursor.
- ❖ Model 3 showed high reaction rate coefficients for decomposition and polyaddition reactions among resins, aromatics, and saturates. Crucially, this scheme demonstrated superior predictive capability for experimental data, particularly at 400°C and 420°C, where Models 1 and 2 showed AAE values greater than 18%. Its accuracy stemmed from its ability to precisely predict asphaltenes and coke yields by incorporating the

production of asphaltenes from coke. This suggests that beta-scission reactions on less condensed resin-derived coke precursors are key in generating secondary asphaltenes and propagating free radicals.

Table 1. Estimated kinetic parameters for the proposed kinetic models of Ashalcha heavy crude oil upgrading at SCW conditions.

Parameter	Reaction	380 °C	400 °C	420 °C	Ea (kJ/mol)	A (h ⁻¹)
<i>Model 1</i>						
k_1	Asp → Res	2.7160×10^{-4}	1.1900×10^{-1}	1.3537×10^{-1}	18.61	3.6934
k_2	Asp → Aro	2.6797×10^{-4}	3.3562×10^{-4}	4.9773×10^{-4}	121.44	1.5818×10^6
k_3	Asp → Sat	2.5861×10^{-4}	5.3554×10^{-2}	5.3706×10^{-2}	1.41	6.9261×10^{-2}
k_4	Asp → Gas	3.4369×10^{-4}	1.1916×10^{-2}	9.8514×10^{-2}	200.71	1.8661×10^{14}
k_5	Asp → Coke	1.5556×10^{-2}	6.8107×10^{-2}	2.9966×10^{-1}	140.79	1.5605×10^{10}
k_6	Res → Aro	3.1186×10^{-2}	3.1208×10^{-2}	3.1259×10^{-2}	0.75	3.5772×10^{-2}
k_7	Res → Sat	6.9241×10^{-3}	6.7844×10^{-2}	6.7885×10^{-2}	0.29	7.1587×10^{-2}
k_8	Res → Gas	8.4005×10^{-3}	8.4006×10^{-3}	8.4083×10^{-3}	0.11	8.5780×10^{-3}
k_9	Res → Asp	8.9899×10^{-5}	5.1072×10^{-2}	5.1079×10^{-2}	28.92	9.9647
k_{10}	Aro → Sat	5.7696×10^{-2}	4.0131×10^{-1}	4.5488×10^{-1}	27.97	6.8604×10^1
k_{11}	Aro → Gas	1.8004×10^{-4}	1.8005×10^{-4}	1.8173×10^{-4}	1.45	2.3527×10^{-4}
k_{12}	Aro → Res	1.5035×10^{-2}	3.8459×10^{-2}	6.8208×10^{-2}	59.16	2.2446×10^3
k_{13}	Sat → Gas	6.1212×10^{-5}	6.1222×10^{-5}	6.2139×10^{-5}	2.29	9.3434×10^{-5}
k_{14}	Sat → Aro	4.1311×10^{-2}	2.9924×10^{-1}	2.9931×10^{-1}	4.35	6.6160×10^{-1}
k_{15}	Coke → Gas	2.7156×10^{-4}	2.7170×10^{-4}	7.3471×10^{-3}	313.30	5.1708×10^{21}
AAE (%)		10.73	18.15	19.78		
<i>Model 2</i>						
k_1	Asp → Res	4.0910×10^{-6}	9.8091×10^{-2}	1.0417×10^{-1}	963.75	2.3316×10^{72}
k_2	Asp → Aro	5.3033×10^{-6}	6.6919×10^{-3}	6.8867×10^{-3}	681.07	4.7356×10^{49}
k_3	Asp → Sat	5.0580×10^{-6}	4.9223×10^{-2}	4.9392×10^{-2}	872.81	1.3464×10^{65}
k_4	Asp → Gas	1.6161×10^{-2}	1.6168×10^{-2}	1.0677×10^{-1}	175.86	1.3680×10^{12}
k_5	Asp → Coke	8.3610×10^{-6}	7.8186×10^{-2}	2.9059×10^{-1}	990.98	5.0218×10^{74}
k_6	Res → Aro	3.6349×10^{-2}	3.8052×10^{-2}	3.8104×10^{-2}	4.48	8.3474×10^{-2}
k_7	Res → Sat	3.6345×10^{-4}	7.8269×10^{-2}	7.8327×10^{-2}	510.48	5.6323×10^{37}
k_8	Res → Gas	1.6264×10^{-3}	1.6278×10^{-3}	1.6314×10^{-3}	0.28	1.7129×10^{-3}
k_9	Res → Asp	3.5106×10^{-7}	4.9695×10^{-2}	4.9702×10^{-2}	1126.87	2.9593×10^{84}
k_{10}	Res → Coke	8.2564×10^{-3}	8.2933×10^{-3}	8.2992×10^{-3}	0.49	9.0403×10^{-3}
k_{11}	Aro → Sat	6.5055×10^{-2}	1.4610×10^{-1}	1.5200×10^{-1}	80.56	2.0312×10^5
k_{12}	Aro → Gas	7.8051×10^{-7}	1.2254×10^{-6}	2.3662×10^{-6}	104.15	1.6008×10^2
k_{13}	Aro → Res	1.5047×10^{-2}	4.9134×10^{-2}	8.0913×10^{-2}	158.89	8.4906×10^{10}
k_{14}	Sat → Gas	2.8648×10^{-7}	5.6938×10^{-7}	1.0160×10^{-6}	119.20	9.8839×10^2
k_{15}	Sat → Aro	4.6082×10^{-2}	1.1415×10^{-1}	1.1421×10^{-1}	86.23	4.1820×10^5
k_{16}	Coke → Gas	1.3369×10^{-2}	1.3370×10^{-2}	1.3371×10^{-2}	0.01	1.3405×10^{-2}
AAE (%)		9.93	19.66	20.47		

<i>Model 3</i>						
k_1	Asp → Res	2.7187×10^{-4}	1.1083×10^{-1}	1.5435	816.37	8.7142×10^{61}
k_2	Asp → Aro	2.6946×10^{-4}	1.8539×10^{-1}	2.4692×10^{-1}	647.47	4.3069×10^{48}
k_3	Asp → Sat	2.6018×10^{-4}	1.6155×10^{-2}	1.8685×10^{-2}	405.81	1.3774×10^{29}
k_4	Asp → Gas	3.3717×10^{-4}	5.5492×10^{-4}	9.4074×10^{-4}	96.50	1.7427×10^4
k_5	Asp → Coke	1.5664×10^{-2}	3.6176×10^{-1}	1.7586	445.58	8.4848×10^{33}
k_6	Res → Aro	3.1071×10^{-2}	3.4147×10^{-2}	3.4689×10^{-2}	10.44	2.1489×10^{-1}
k_7	Res → Sat	7.0472×10^{-3}	1.3816×10^{-2}	1.4048×10^{-2}	65.51	1.3536×10^3
k_8	Res → Gas	8.3916×10^{-3}	1.0122×10^{-2}	1.0176×10^{-2}	18.30	2.5119×10^{-1}
k_9	Res → Asp	8.8864×10^{-5}	9.3804×10^{-2}	1.3828×10^{-1}	697.59	1.5215×10^{52}
k_{10}	Aro → Sat	5.7582×10^{-2}	8.1961×10^{-2}	1.0405×10^{-1}	55.77	1.6868×10^3
k_{11}	Aro → Gas	1.8222×10^{-4}	2.0581×10^{-4}	2.5070×10^{-3}	244.42	4.3135×10^{15}
k_{12}	Aro → Res	1.5034×10^{-2}	3.7624×10^{-2}	4.6125×10^{-2}	106.13	5.1545×10^6
k_{13}	Sat → Gas	6.1406×10^{-5}	6.9604×10^{-5}	3.3938×10^{-3}	373.95	2.6384×10^{25}
k_{14}	Sat → Aro	4.1257×10^{-2}	5.7156×10^{-2}	6.6874×10^{-2}	45.60	1.8737×10^2
k_{15}	Coke → Gas	2.9410×10^{-4}	3.1224×10^{-4}	3.2408×10^{-4}	9.15	1.5919×10^{-3}
k_{16}	Coke → Asp	5.5381×10^{-5}	6.9661×10^{-2}	8.1328×10^{-2}	692.52	3.9859×10^{51}
AAE (%)		10.75	10.39	12.23		

A sensitivity analysis confirmed that the estimated kinetic parameters for all models were optimal, as they consistently yielded the minimum AAE at 0% perturbation. Model 3 accurately predicted the performance of all fractions across all temperatures, especially for coke, validating its more comprehensive reaction scheme that includes a reaction between coke and asphaltenes. The statistical analysis for Model 3, including a parity plot, residual plot, and individual AAE values, further supported its accuracy, although gas, asphaltenes, and coke remained the most challenging fractions to predict due to their complex behavior.

Reactions Performed at SCW Conditions Analysis of individual reaction rates for Model 3 provided deeper mechanistic insights:

- ❖ Despite higher kinetic parameters for asphaltenes transformation, the decomposition rate for resins was larger than that of asphaltenes. This is primarily because the initial Ashalcha heavy oil has a significantly higher resin content (20.98 wt%) compared to asphaltenes (5.91 wt%), and both fractions possess high reactivity due to their heteroatom content.
- ❖ Generation of aromatics from heavy fractions was preferred over saturates, indicating that ring-opening reactions predominate over dealkylation reactions under SCW conditions, as the energy required for ring-opening is substantially reduced by free radicals.

- ❖ Aromatics condensation toward resins had higher rates than the reverse reaction, likely due to the initial higher yield of aromatics, providing more molecules susceptible to polyaddition.
- ❖ Reactions between aromatics and saturates showed large rates due to their high content. Saturated hydrocarbons with naphthene structures are highly reactive and can undergo dehydrogenation to produce aromatics.
- ❖ Resins were identified as the main precursors for gas production, although at 420 °C, saturates also contributed significantly to gas formation due to enhanced secondary cracking.

These findings collectively confirm that the free radical mechanism is dominant at SCW conditions, encompassing a variety of reactions, including cracking, isomerization, β -scission, disproportionation, H-abstraction, polyaddition, dehydration, and substitution. Higher temperatures intensify these free radical reactions, with $\bullet\text{H}$, $\bullet\text{OH}$, and $\bullet\text{HO}_2$ being the most active radicals.

Conclusions. This kinetic study provided a profound understanding of the reaction mechanisms and primary routes involved in Ashalcha heavy crude oil upgrading under supercritical water conditions. Model 3 was identified as the most accurate and suitable reaction network among the three proposed schemes, effectively representing the transformations undergone by all fractions. Both sensitivity and statistical analyses confirmed the optimality and proper estimation of the kinetic parameters. While hydrolysis reactions (ionic mechanism) occur, the predominant reaction mechanism is the production of free radicals, which drives both decomposition and condensation reactions. Resin molecules were identified as the principal precursors for light fractions through in-series reactions (resins $\rightarrow$ aromatics $\rightarrow$ saturates), primarily due to their higher initial composition in Ashalcha heavy crude oil compared to asphaltenes. However, reverse (polymerization) in-series reactions also exhibited high rates at elevated temperatures. The study suggests that ring-opening reactions predominate over dealkylation reactions under SCW, as indicated by the favored production of aromatics from heavy fractions over saturates. Resins, however, remained the main producers of gases. Dehydrogenation and secondary cracking of saturated hydrocarbons were promoted at temperatures above 420 °C, leading to increased gas production.

This work was supported by the Russian Science Foundation № 21-73-30023 (extension) dated 22.05.2025, <https://rscf.ru/project/21-73-30023/>.

References

1. Felix G, Trejo F, Ancheyta J. Modeling the kinetics of hydrocracking of heavy oil with mineral catalyst. mathematical modeling of complex reaction systems in the oil and gas industry. 1st ed, New Jersey: John Wiley & Sons; 2024, p. 1—55.
2. Félix G, Djimasbe R, Tirado A, Varfolomeev MA, Ancheyta J. Kinetic study for the Ashalcha heavy crude oil upgrading at supercritical water conditions // *Fuel* 2025. V. 380. DOI: [10.1016/j.fuel.2024.133145](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133145)
3. Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Feoktistov D.A., Yuan C., Klimovitskii A.E., Gareev B.I., Djimasbe R., Nurgaliev D.K., Kudryashov S.I., Egorova E.I., Fomkin A.V., Petrashov O.V., Afanasiev I.S., Fedorchenko G.D. Hydrogen donating capacity of water in catalytic and non- catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil: Deuterium tracing study // *Fuel*. 2021. V. 283. ID 118957. DOI: [10.1016/j.fuel.2020.118957](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118957)
4. Felix G., Djimasbe R., Varfolomeev M.A., Al-Muntaser A., Tirado A., Suwaid M., Prochukhan K.Y., Bochkov A.S., Frolov K.N., Zhdaneev O.V., Galiullin E.A., Shamanov I.N., Morozova E.V., Gareev B.I., Ancheyta J. Kinetic modeling of oil shale upgrading at sub- and supercritical water conditions using Ni- and Fe-based oil-soluble catalysts // *The Journal of Supercrit Fluids*. 2024. V. 207. ID 106193. DOI: [10.1016/j.supflu.2024.106193](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2024.106193)

**АКВАТЕРМОЛИЗ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ
КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ
Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н., Свириденко Ю.А.
AQUATHERMOLYSIS OF HEAVY OIL IN THE PRESENCE OF A
CATALYST BASED ON NICKEL COMPOUNDS**

Институт химии нефти СО РАН, Томск

E-mail: urazovhh@gmail.com

Согласно указу президента РФ «О Стратегии научно-технологического развития» (пункт 20б), разработка технологий в сфере добычи и переработки нефти является актуальной задачей. Необходимость создания новых способов нефтепереработки обусловлены постепенным истощением запасов традиционных нефтей и переходом к альтернативным, в качестве которых выступают тяжелые высоковязкие нефти. По разным оценкам на территории РФ сосредоточены более 60 млрд т запасов тяжелого нефтеносного сырья. Проблемы, возникающие при эксплуатации тяжелого углеводородного сырья, связаны с высоким содержанием в нем смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Большое количество (до 50 мас.%) САВ приводит к увеличению плотности и вязкости нефти, что вызывает трудности при ее добыче и низкому коэффициенту извлечения нефти (КИН) [1]. В связи с этим работы, направленные на увеличение добычи нефти с одновременным улучшением ее качеств, являются актуальными в настоящее время. На сегодняшний день перспективным методом считается внутрипластовое облагораживание, сочетающее паротепловую обработку и каталитический крекинг, способное снизить вязкость и плотность за счет деструкции смол и асфальтенов. В качестве катализаторов в таких процессах выступают соединения переходных металлов (Ni, Co, Fe, Cu, Zn и др.), образующихся непосредственно в среде углеводородного сырья. Такие катализаторы способствуют снижению вязкости и плотности в процессе облагораживания углеводородного сырья за деструкции смол и асфальтенов в первую очередь по связям C—O, C—S. В ряде работ показана активность никельсодержащих катализаторов, образующихся *in situ* из нефтерастворимых прекурсоров, в процессе внутрипластового облагораживания [2]. Однако стоит учитывать нестабильность и склонность предшественников катализаторов на основе соединений Ni, к агломерации, и как следствие снижению их активности. Немаловажным является факт конденсации САВ на активных центрах катализаторов с образованием продуктов уплотнения (кокс). Это указывает на необходимость проведения исследований по установлению влияния условий крекинга и способа

введения предшественника катализатора на его устойчивость к агломерации для получения максимального выхода топливных фракций при переработке [3].

Таким образом, целью данной работы является определение влияния условий каталитического акватермолиза тяжелой нефти в присутствии предшественника никельсодержащего катализатора на состав и структуру жидких продуктов.

В качестве объекта исследования была выбрана тяжелая нефть Майоровского месторождения, которая отличается высоким содержанием смол и асфальтенов 12 и 29 мас.%, соответственно (табл. 1). Имитация паротепловой обработки тяжелой нефти проводилась в процессе каталитического акватермолиза в реакторе-автоклаве объемом 12 см³ при температуре 250—300°C и продолжительности 6—24 ч. Соотношение воды к сырью было фиксированным, и составляло 3:7 по массе. Начальное давление в системе создавалось 10 атм. азота и в процессе не превышало 35 атм. Предшественником катализатора выступал гексагидрат нитрата никеля (II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, количество которого варьировали от 0.1 до 0.5 мас.% при перерасчете на оксид никеля (II). Анализ углеводородного состава газообразных продуктов крекинга нефти проводили с помощью газохроматографического метода на хроматографе «Кристалл-5000» согласно ГОСТ 31371.3-2008. Определение вещественного состава (содержания смол, асфальтенов и масел) в продуктах крекинга проводилась по СТО 1246-2011. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М». Структурно-групповой анализ усредненных структурных параметров асфальтенов рассчитывался с помощью эмпирических формул Braun–Ladner с использованием данных ¹H ЯМР совместно с элементным анализом и значением молекулярных масс [4].

Исходная тяжелая нефть характеризуется высоким содержанием смол и асфальтенов 29 и 12 мас.%, соответственно (табл. 1). При минимальной продолжительности акватермолиза наблюдается снижение количества асфальтенов и масел на 0.92 и 0.22 мас.% по сравнению с исходной нефтью. Это приводит к образованию не менее 0.95% побочных продуктов и накоплению смол, содержание которых увеличилось с 29 до 29.52 мас.%. Данные результаты свидетельствуют о преобладании реакций приводящих к накоплению смолистых веществ. Увеличение продолжительности процесса с 6 до 12 ч и с 12 до 24 ч приводит к росту деструкции САВ с 0.98 до 15.07 и с 15.07 до 31.93 отн. %, соответственно. Это приводит к увеличению выхода масел с 59 до 69.95 мас.% в двадцатичетырёхчасовом эксперименте. При этом стоит отметить, что относительно высокая конверсия САВ не приводит к образованию

значительного количества побочных продуктов. Суммарный выход газа и кокса, составляющий 2.14%, в ≈ 6 раз меньше количества САВ, подвергшихся деструкции (13.09 мас.%), что может свидетельствовать о селективном превращении смол и асфальтенов в масла.

Каталитический акватермолиз в присутствии 0.1% NiO приводит к снижению содержанию САВ на 13.31% и увеличению выхода масел с 59 до 71.17 мас.% по сравнению с исходной нефтью. Большая конверсия смол и асфальтенов по сравнению с акватермолизом продолжительностью 24 ч сопровождается образованием 1.14% побочных продуктов, что меньше аналогичного показателя эксперимента без катализатора на 1 мас.%. При использовании 0.5% NiO выход побочных продуктов составляет 2.58 мас.%, за счет активного газообразования (2.15 мас.%). Стоит отметить, что использование катализатора способствует активному удалению сернистых соединений, так при использовании 0.5% NiO получилось удалить 27 отн.% серы, без катализатора в данных условиях этот показатель составляет 22%.

Таблица 1. Материальный баланс и вещественный состав тяжелой нефти Майоровского месторождения после каталитического акватермолиза при 300°C.

Параметр	Образец					
Продолжительность, ч	0	6	12	24	24	24
Содержание NiO, мас.%	-	-	-	-	0.10	0.50
Газ	-	0.95	1.22	1.76	0.64	2.15
Кокс	-	<0.1	0.17	0.38	0.50	0.43
Жидкость	100.00	99.05	98.61	97.86	98.86	97.42
Содержание S, мас.%	5.50	4.78	4.72	4.28	4.69	3.99
<i>в том числе:</i>						
Масла	59.00	58.78	63.79	69.95	71.17	68.58
Смолы	29.00	29.52	25.51	19.47	17.92	19.64
Асфальтены	12.00	11.08	9.31	8.44	9.77	9.20
<i>фракционный состав:</i>						
НК—200°C	13.4	14.5	13.5	17.4	8.6	13.9
200—360°C	28.6	28.0	30.9	33.4	37.0	33.6
НК—360°C	42.0	42.5	44.4	50.8	45.6	47.5

Акватермолиз тяжелой нефти продолжительностью 6—24 ч приводит к увеличению выхода светлых фракций по сравнению с исходной нефтью на 0.5—8.8 мас.%. При минимальной длительности процесса содержание дизельных фракций, снижается по сравнению с исходной нефтью. Это может свидетельствовать об участии компонентов дизельных фракций в реакциях крекинга с образованием компонентов низкокипящих или высококипящих фракций, в состав которых входят смолы. Каталитический акватермолиз тяжелой нефти в присутствии катализаторов приводит к

снижению выхода светлых фракций на 4.3 и 2.5 мас.% по сравнению аналогичным экспериментом без катализатора, что обусловлено вторичными реакциями, такими как конденсация.

На основании полученных результатов установлено, что при аквагермолизе тяжелой нефти наблюдается рост содержания светлых фракций по сравнению с исходной нефтью за счет деструкции смол и асфальтенов. Показано, что увеличение продолжительности аквагермолиза с 6 до 24 ч приводит к повышению конверсии смол и асфальтенов в 32 раза при низком выходе побочных продуктов. Применение катализатора позволяет увеличить глубину деструкции САВ, которая сопровождается образованием дополнительных количеств светлых фракций и удалением серы по сравнению с исходной нефтью.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00288, <https://rscf.ru/project/25-23-00288/>

Литература

1. Aliev A.F., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Ziganshina M.R., Onishchenko Y.V., Sharifullin A.V., Vakhin A.V. *In situ* heavy oil aquathermolysis in the presence of nanodispersed catalysts based on transition metals // *Processes*. 2021. V. 9. P. 127. DOI: [10.3390/pr9010127](https://doi.org/10.3390/pr9010127)
2. Maity S. K., Ancheyta J., Marroquín G. catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review // *Energy and Fuels*. 2010. V. 24(5). P. 2809—2816. DOI: [10.1021/ef100230k](https://doi.org/10.1021/ef100230k)
3. Zhou Z., Slaný M., Kuzielová E, Zhang W., Ma L., Dong S., Zhang J., Chen G. Influence of reservoir minerals and ethanol on catalytic aquathermolysis of heavy oil // *Fuel*. 2022. V. 307. ID 121871. DOI: [10.1016/j.fuel.2021.121871](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121871)
4. Suwaid M.A., Varfolomeev M.A., Al-Muntaser A.A., Yuan Ch., Starshinova V.L., Zinnatullin A., Vagizov F.G., Rakhmatullin I.Z., Emelianov D.A., Chemodanov A.E. // *Fuel*. 2020. V. 281. P. 118753. DOI: [10.1016/j.fuel.2020.118753](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118753)
5. Уразов Х.Х., Свириденко Н.Н. Структурные преобразования асфальтенов тяжелой нефти Зюезовского месторождения при термокаталитическом крекинге // *Химия твердого топлива*. 2022. № 2. P. 46—50. DOI: [10.31857.S0023117722020104](https://doi.org/10.31857/S0023117722020104)

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ ПЛАСТИКОВЫХ
ОТХОДОВ В КОМПОНЕНТЫ БЕНЗИНА
Голубева М.А., Мухтарова М., Максимов А.Л.
CATALYTIC HYDROPROCESSING OF PLASTIC WASTE INTO GASOLINE
COMPONENTS**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: yinnikova@ips.ac.ru

Постоянный рост потребления пластика, а также незначительный объем переработки образующихся пластиковых отходов приводит к негативным последствиям для окружающей среды. Решение данной проблемы заключается в реализации комплексного подхода, направленного на сокращение производства и потребления пластика, а также создание эффективных систем управления отходами, включающих сбор, сортировку и переработку [1]. В настоящее время часть отходов подвергается захоронению на специальных полигонах, занимая большие площади и загрязняя почву, грунтовые воды и воздух. Другую часть отходов сжигают с целью получения энергии, однако данный процесс сопровождается выбросами токсичных веществ в атмосферу [2, 3]. Перспективным подходом к утилизации пластиковых отходов представляется их переработка в ценные химические вещества с использованием гетерогенных катализаторов [4]. Некоторые полимеры обладают схожей структурой, вследствие чего могут быть переработаны совместно. Например, такие полимеры, как полиэтилентерефталат, полистирол, поликарбонат, полифениленоксид, ароматические полиэфиркетоны и эпоксидные смолы имеют ароматическую структуру в своем составе. Каталитической переработкой данных полимеров можно получать моноароматические углеводороды, которые могут быть потенциально использованы в качестве высокооктановых компонентов бензина, растворителей, а также промежуточных продуктов для органического, нефтехимического синтеза и синтеза полимеров.

В рамках данной работы проведены исследования как в отдельности, так и совместно каталитических гидропревращений полиэтилентерефталата, полистирола, поликарбоната и эпоксидных смол в присутствии фосфида никеля, формирующегося *in situ* в реакторе гидропроцессов. Показана возможность селективного получения C₆–C₁₀ ароматических углеводородов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-79-00274).

Литература

1. Kibria M.G., Masuk N.I., Safayet R., Nguyen H.Q., Mourshed M. Plastic waste: Challenges and opportunities to mitigate pollution and effective management // *International Journal of Environmental Research*. 2023. V. 17. ID. 20. DOI: [10.1007/s41742-023-00507-z](https://doi.org/10.1007/s41742-023-00507-z)
2. Kijo-Kleczkowska A., Gnatowski A. Recycling of plastic waste, with particular emphasis on thermal methods// *Energies*. 2022. V. 15(6). P. 2114. DOI: [10.3390/en15062114](https://doi.org/10.3390/en15062114)
3. Chen S., Hu Y.H. Advancements and future directions in waste plastics recycling: From mechanical methods to innovative chemical processes // *Chemical Engineering Journal*. 2024. V. 493. ID. 152727. DOI: [10.1016/j.cej.2024.2024.152727](https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.2024.152727)
4. Tan T., Wang W., Zhang K., Zhan Z., Deng W., Zhang Q., Wang Y. Upcycling plastic wastes into value-added products by heterogeneous catalysis // *ChemSusChem*. 2022. V. 15(14). ID. e202200522. DOI: [10.1002/cssc.202200522](https://doi.org/10.1002/cssc.202200522)

**ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ ВЫДЕЛЕННЫХ АСФАЛЬТЕНОВ
ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ И ОТСУТСТВИИ ЖИДКОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО ДОНОРА ВОДОРОДА И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО
НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО НЕФТЕРАСТВОРИМОГО ПРЕКУРСОРА**

Аль-Мунтасер А.А., Сувейд М.А., Неклюдов В.В., Свириденко Н.Н.,

Рахматуллин И.З., Мухаматдинов И.И., Варфоломеев М.А.

**HYDROTHERMAL CONVERSION OF ISOLATED ASPHALTENES FROM
EXTRA-HEAVY OIL IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF A LIQUID
ORGANIC HYDROGEN DONOR AND AN ORGANOMETALLIC NICKEL-
CONTAINING OIL-SOLUBLE PRECURSOR**

Казанский федеральный университет, г. Казань

E-mail: almuntaser.ameen@gmail.com

Асфальтены представляют собой наиболее высокомолекулярную и химически устойчивую фракцию высоковязких нефтей, оказывающую существенное влияние на вязкость, стабильность и перерабатываемость сырья [1, 2]. Их молекулярная структура отличается высокой степенью ароматичности, значительным содержанием гетероатомов (в частности, серы, кислород, азота и др.) и склонностью к образованию агрегатов и ассоциаций, особенно в условиях повышения давления и температуры [3, 4]. В связи с этим конверсия асфальтенов является одним из ключевых этапов глубокой переработки высоковязкой нефти и представляет собой сложную задачу как с точки зрения термодинамики, так и с позиций молекулярной кинетики.

В данной работе представлено комплексное исследование гидротермальной конверсии (ГТК) асфальтенов с высоким содержанием серы, выделенных из нефти Ашальчинского месторождения, при 300°C и 24 ч. Изучены четыре системы: (1) пиролиз без воды, (2) ГТК с водяным паром, (3) ГТК с водяным паром и тетралином (донор водорода), (4) ГТК с тетралином и маслорастворимым никельсодержащим катализатором (стеарат Ni).

Результаты газофазного анализа показали значительное увеличение выхода H_2S и CO_2 при переходе от пиролиза к ГТК, что указывает на активизацию реакций десульфуризации и декарбоксилирования в водной среде. Добавление донора водорода и катализатора сопровождалось увеличением выхода водорода и высокомолекулярных газов (C_{2+}), отражающих интенсификацию деструктивных реакций и усиление водородного донорства.

Материальный баланс подтвердил рост степени конверсии асфальтенов: от 25.76% при пиролизе до 68.96% при каталитической ГТК. Анализ SARA-фракций показал повышение доли насыщенных и ароматических углеводородов до 70.89% и снижение смол до 29.11% в системе с тетралином и катализатором. Элементный анализ

подтвердил снижение содержания серы с 7.97% до 4.11% и падение атомного соотношения Н/С, свидетельствующее о глубокой дегидрогенизации и ароматизации структуры. На рис. 1 показана степень удаления серы из асфальтенов при различных условиях гидротермальной конверсии.

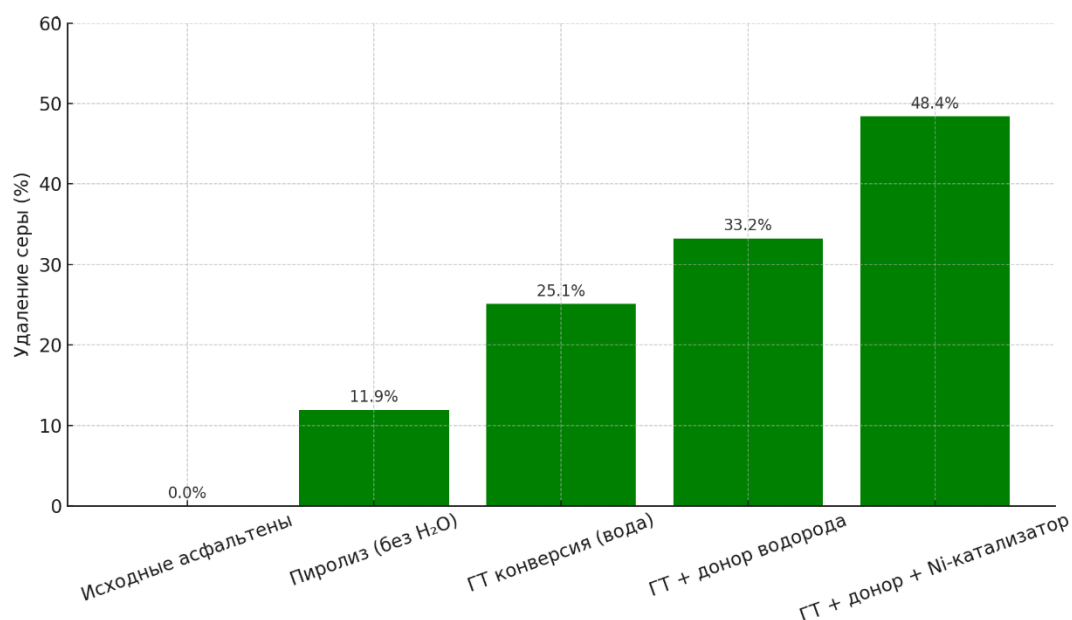
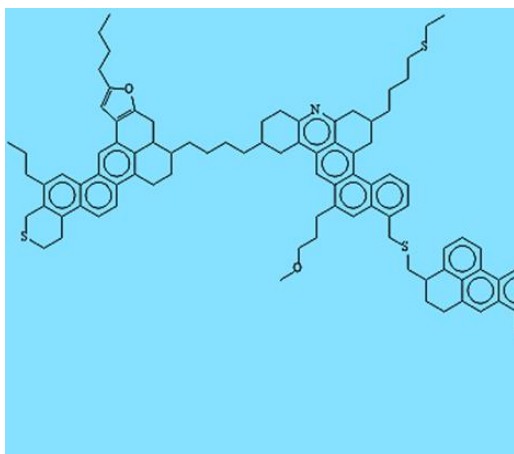


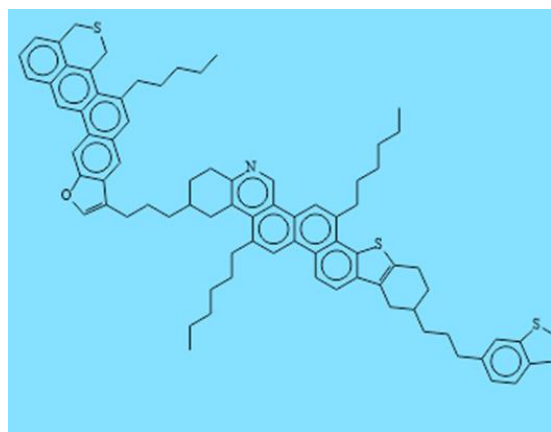
Рис. 1. Степень удаления серы из асфальтенов при различных режимах гидротермальной конверсии.

Структурно-групповой анализ и ЯМР-спектроскопия выявили снижение молекулярной массы асфальтенов (с 1675 до 972 г/моль), уменьшение длины боковых цепей, рост степени ароматичности (FCA до 0.583) и уплотнение структуры. Построенные гипотетические молекулярные модели визуализируют прогрессивную ароматизацию, деградацию алифатических фрагментов и укорочение цепей (рис. 2).

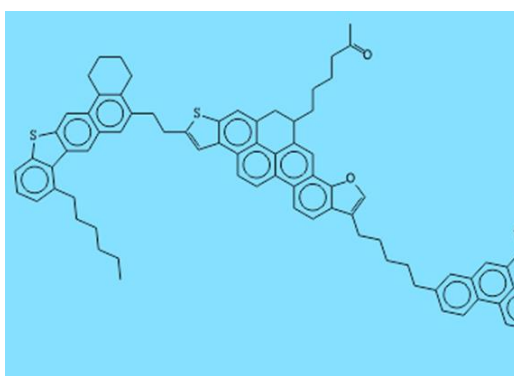
Молекулярно-динамическое моделирование системы «вода–бензол–NiO–асфальтены» подтвердило высокую сорбционную способность асфальтенов к поверхности катализатора при 200°C, показало вытеснение молекул воды, уплотнение молекул и формирование π – π контактов. Моделирование также выявило зависимость от температуры и фазового состояния, демонстрируя молекулярные механизмы взаимодействия асфальтенов с катализатором. На рис. 3 показана молекулярная визуализация взаимодействия бензола с поверхностью наночастицы оксида никеля(II): ограниченная сорбция бензольных молекул и различная визуализация молекул воды (молекулы воды представлены в двух цветовых схемах) для повышения наглядности пространственного распределения



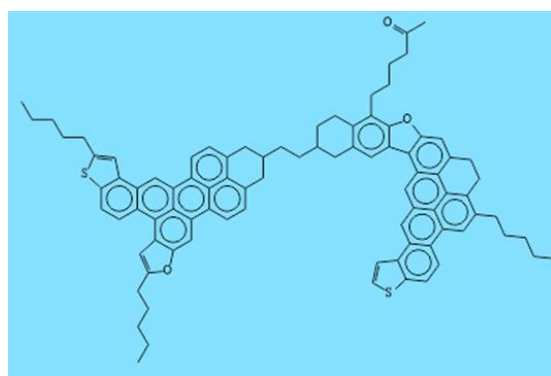
Исходные асфальтены



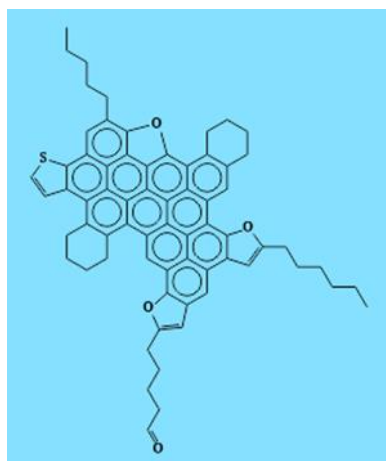
Асфальтены после пиролиза (без H_2O)



Асфальтены после гидротермальной
конверсии (с H_2O)



Асфальтены после гидротермальной
конверсии (с водой + Тетралином)



Асфальтены после гидротермальной конверсии (с водой + Тетралином + Ni-катализатором)

Рис. 2. Схема влияния концентрации Fe-содержащего катализатора на процесс превращения молекул нефти в результате акватермолиза при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч.

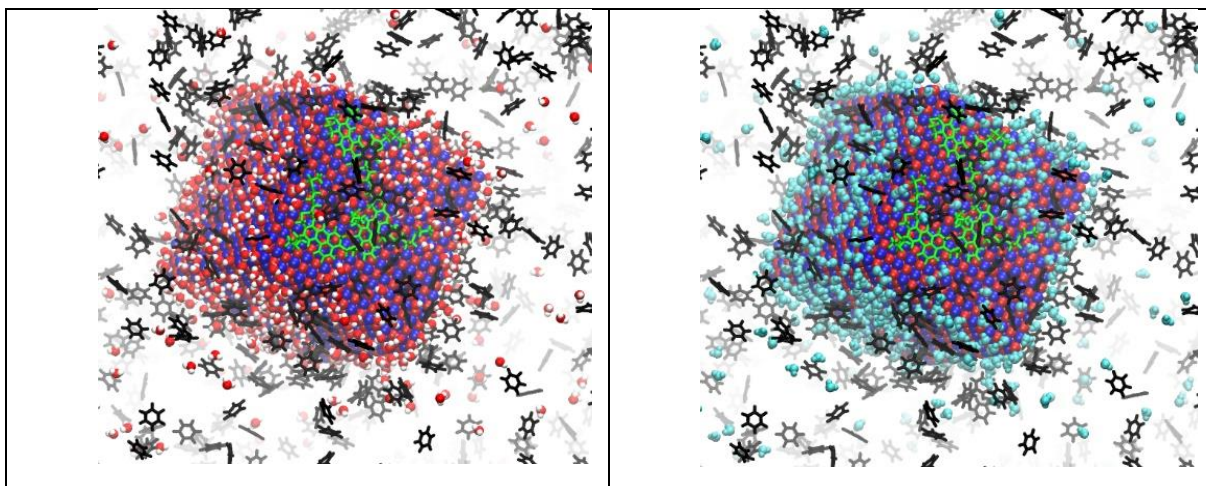


Рис. 3. Молекулярная визуализация взаимодействия бензола с поверхностью наночастицы оксида никеля(II): ограниченная сорбция бензольных молекул и различная визуализация молекул воды (молекулы воды представлены в двух цветовых схемах) для повышения наглядности пространственного распределения.

Таким образом, сочетание водяной среды, донора водорода и маслорастворимого Ni-катализатора позволяет достичь глубокого разрушения асфальтенов, снижения содержания серы и получения фракций, близких к товарной нефти. Полученные данные служат основой для разработки эффективных катализаторов и условий предварительной переработки тяжёлого углеводородного сырья.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-30023-II, <https://rscf.ru/project/21-73-30023/>.

Литература

1. Speight J.G. The chemistry and technology of petroleum / Speight J.G. // CRC press. — 2014. DOI: [10.1201/b16559](https://doi.org/10.1201/b16559)
2. Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Yuan C., Chemodanov A.E., Feoktistov D.A., Rakhmatullin I.Z., Abbas M., Domínguez-Álvarez E., Akhmediyarov A.A., Klochkov V.V. Hydrothermal upgrading of heavy oil in the presence of water at sub-critical, near-critical and supercritical conditions // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2020. V. 184. DOI: [10.1016/j.petrol.2019.106592](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106592)
3. Wang Y., Chen Y., He J., Li P., Yang C. Mechanism of catalytic aquathermolysis: Influences on heavy oil by two types of efficient catalytic ions: Fe^{3+} and Mo^{6+} // *Energy and Fuels*. 2010. V. 24(3). P. 1502—1510. DOI: [10.1021/ef901339k](https://doi.org/10.1021/ef901339k)
4. Wu C., Lei G., Yao C., Jia X. *In situ* upgrading extra-heavy oil by catalytic aquathermolysis treatment using a new catalyst based anamphiphilic molybdenum chelate // International Oil and Gas Conference and Exhibition in China. Society of Petroleum Engineers. — 2010.

ГИДРООЧИСТКА ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ТЕРМОЛИЗНОГО МАСЛА С ПРИМЕНЕНИЕМ NIMO\AL₂O₃-USY КАТАЛИЗАТОРА

Богомолова Т.С., Крестьянинова В.С., Надеина К.А., Мухачева П.П.,
Саломатина А.А., Ватутина Ю.В., Климов О.В., Носков А.С.

HYDROTREATING OF CHLORINE-CONTAINING THERMOLYSIS OIL USING NIMO\AL₂O₃-USY CATALYST

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Современный мир тяжело представить без широко применяемого во всех отраслях промышленности продукта нефтехимии — пластика. По данным Росстата за последнее десятилетие объем производства различных пластмасс вырос в 2 раза, что неминуемо привело и к значительному росту накопления пластиковых отходов, занимающих на мировом рынке первое место не только по скорости накопления, но и по стоимости. Ежегодно в России образуется около 5 млн т пластиковых отходов, большая часть которых, как известно, попадает прямиком на свалки и лишь четверть из них после предварительной сортировки отправляется на переработку [1]. При этом основной причиной низких темпов увеличения объемов переработки пластиковых отходов является их разнообразный химический состав за счёт использования токсичных добавок для улучшения их характеристик [2].

Одним из перспективных вариантов переработки можно считать технологию термолиза, позволяющую получать из смеси пластмасс различного состава единый продукт — термолизное масло (ТМ), схожее по ряду основных характеристик с традиционной природной нефтью. Такая технология делает возможным вовлечение отходов пластика в процессы нефтепереработки путем включения их в известные гидропроцессы с получением топлив или других химических продуктов.

Согласно предыдущим исследованиям ТМ полученное из смеси пластиков с высоким содержанием поливинилхлорида обладает весьма широкими интервалами кипения 50—600°C и, в основном, состоит из фракций, выкипающих при температурах выше 180°C. Вовлечение такого ТМ в гидроочистку совместно с вакуумным газойлем, не смотря на значительные концентрации хлора в исходном сырье приводит к существенному снижению содержания гетероатомных соединений, увеличению доли *n*-алканов и возможности вовлекать гидроочищенные продукты в процессы каталитического крекинга и депарафинизации [3—5]. Полученные перспективные результаты послужили стимулом к изучению возможности применения цеолитсодержащих катализаторов, способных в процессе гидроочистки превращать образующиеся высококипящие *n*-алканы, а также исследованию природы растворителя

на эффективность таких катализаторов в гидроочистке хлорсодержащего термолизного масла.

Целью данной работы было исследование применения катализатора, содержащего цеолит Y в гидроочистке сырья, полученного путем смешения хлорсодержащего термолизного масла с прямогонной дизельной фракцией (ПДФ) и прямогонным вакуумным газойлем (ВГО).

Термолизное масло было синтезировано из смеси пластмасс (полиэтилен низкого давления, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид) на лабораторной установке при температуре $500 \pm 20^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе N_2 . Приготовление $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ катализатора осуществляли методом вакуумной пропитки носителя, включающего 25 мас.% цеолита USY (CBV-780, Zeolyst Inc.), раствором, содержащим соли предшественников активного NiMo компонента, с последующей термообработкой при 120°C в течение 12 ч с получением образца далее обозначенного CatY. Смесевое сырье гидроочистки с прямогонной дизельной фракцией (Сырьё ПДФ) содержало 70 мас.% ТМ и 30 мас.% ПДФ, сырье гидроочистки с вакуумным газойлем (Сырьё ВГО) содержало 80 мас.% ТМ и 20 мас.% ВГО. Соотношение компонентов смесевого сырья было выбрано исходя из максимального вовлечения термолизного масла с условием получения сырья, которое можно прокачивать по технологическим линиям установки при их обогреве не выше 80°C . Тестирование катализаторов проводили в проточном трубчатом реакторе при следующих условиях: $P = 5.0 \text{ МПа}$, $T = 340, 350, 360^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья $= 0.6 \text{ ч}^{-1}$, отношение $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$. Непосредственно перед тестированием катализаторы были сульфидированы по известной методике.

Физико-химические характеристики исходного сырья и продуктов гидроочистки представлены в табл. 1. Согласно полученным данным смесевое сырье с ВГО характеризуется большей концентрацией серы и азота, ароматических углеводородов, в сравнении с сырьем ПДФ, а также наличием алкадиенов. Содержание хлора в обоих видах сырья сопоставимо.

В процессе гидроочистки $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ катализатор вне зависимости от используемого вида сырья проявил высокую активность в превращении гетероатомных соединений. Конверсия серосодержащих соединений составила 96—99%, азотсодержащих — 87—98%, хлорсодержащих — 96—99%. Кроме того, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ проявили высокую активность в реакциях гидрирования, о чем свидетельствует значительное снижение концентрации ароматических соединений и алкенов в продуктах

гидроочистки, а также полное удаление алкадиенов. Стоит отметить, что более высокая активность катализатора в целевых реакциях гидроочистки в процессе превращения сырья ПДФ выше при аналогичной или даже меньшей температуре процесса. Так как само по себе термолизное масло не содержит серы и азота, их наличие в сырье обусловлено лишь видом используемого нефтепродукта и, соответственно более тяжелый фракционный состав ВГО предполагает более труднопревращаемые серо- и азотсодержащие соединения в сравнении с ПДФ. Согласно [6] механизм реакции дехлорирования на сульфидных катализаторах схож с реакциями гидрообессеривания и гидродеазотирования, что обуславливает конкурентную адсорбцию гетероатомных соединений на активном центре катализатора и, как следствие, меньшую дехлорирующую активность в случае сырья ВГО.

Таблица 1. Физико-химические характеристики сырья и продуктов гидроочистки.

Показатель	Сырье ВГО	CatY-ВГО		Сырье ПДФ	CatY-ПДФ	
		350°C	360°C		340°C	350°C
Содержание N, ppm	312	40	40	45	5	5
Содержание S, ppm	4844	145	203	1219	11	11
Содержание Cl, ppm	1800	78	55	1675	30	8
Алкены, масс. %	19.5	4.8	2.8	19.6	<0.01	<0.01
Алкадиены, масс. %	3.9	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
МАУ, масс. %	15.2	13.8	13.9	11.2	8.4	8.9
Д ⁺ АУ, масс. %	3.4	0.8	1.0	1.5	0.3	1.0

Исследование фракционного состава полученных продуктов гидроочистки показало, что наибольшим изменениям подвергается фракционный состав сырья, приготовленного с использованием ПДФ (рис. 1). Гидрогенизаты характеризуются более высоким выходом светлых фракций и значительным снижением доли фракции 360°C—к.к., что указывает на протекание реакций гидрокрекинга в ходе процесса гидроочистки. При этом увеличение температуры процесса приводит к увеличению крекирующей активности и свидетельствует об отсутствии дезактивации катализатора.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование хлорсодержащего термолизного масла совместно с пряmogонной дизельной фракцией в процессе гидроочистки с применением NiMo\Al₂O₃-USY катализатора позволяет не только получить продукт, удовлетворяющий мировым экологическим требованиям, но

и в значительной степени увеличить выход светлых фракций за счёт протекающих реакций гидрокрекинга.

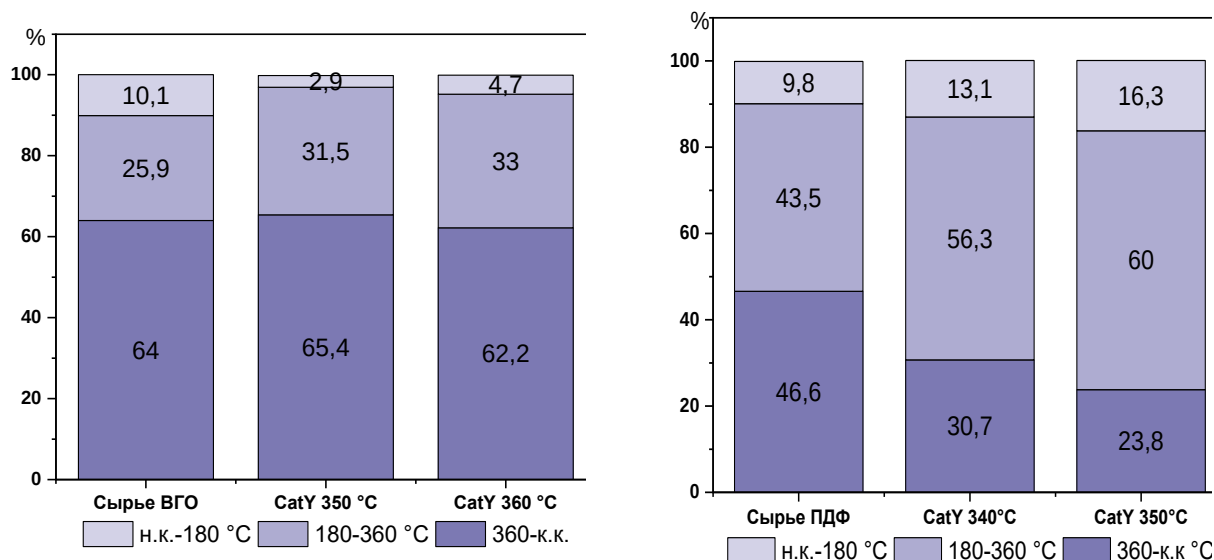


Рис. 1. Фракционный состав сырья и полученных продуктов гидроочистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

Литература

1. Гавриленко В.А. Переработка: Состояние и перспективы // *Neftegas.RU*. 2020. 99(3). С. 24—28.
2. Сперанская О., Понизова О., Цитцер О., Гурский Я. Международная Сеть по Ликвидации Загрязнителей (International Pollutants Elimination Network). 2021. 91 с.
3. Klimov O.V., Nadeina K.A., Potapenko O.V., Vatutina Y.A., Saiko A.V., Koveza V.A., Mukhacheva P.P., Krestyaninova V.S., Yurtaeva A.S., Bigomolova T.S., Salomatina A.A., Gerasimov E., Prosvirin I.P., Niskov A.S. Refining of chlorine-containing plastic wastes by traditional hydrotreating and catalytic cracking processes // *Fuel*. 2023. V. 349. ID 128651. DOI: [10.1016/j.fuel.2023.128651](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128651)
4. Климов О.В., Надеина К.А., Сайко А.В., Крестьянинова В.С., Ватутина Ю.В., Богомолова Т.С., Саломатина А.А., Долгушев П.А. Изучение свойств продуктов гидроконверсии термолитного масла, получаемого из отходов смесевых пластиков // *Экология и промышленность России*. 2023. №2. С. 15. DOI: [10.18412/1816-0395-2023-2-15-21](https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-2-15-21)
5. Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Надеина К.А., Саломатина А.А., Крестьянинова В.С., Ватутина Ю.В., Мухачева П.П., Климов О.В. Переработка смесевых отходов пластика с получением низкосазывающего дизельного топлива // *Экология и промышленность России*. 2025. №2. С. 30—36. DOI: [10.18412/1816-0395-2025-2-30-36](https://doi.org/10.18412/1816-0395-2025-2-30-36)
6. Yang Y., Wang R., Ding L., Qu D., Zhang Y., Han Q., Liu N., Piao Y. Catalytic performance and mechanism of biochars for dechlorination of tetrachloroethylene in sulfide aqueous solution // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 278. ID 119285. DOI: [10.1016/j.apcatb.2020.119285](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119285)

**ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ
ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ И
ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ В ПОЛЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Константинов Г.И., Багдатов Р.А., Арапова О.В.

**PLASMA-CATALYTIC CONVERSION OF ORGANIC RAW MATERIALS
INTO PETROCHEMICAL PRODUCTS AND ENERGY CARRIERS IN A
MICROWAVE FIELD**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: konstantinov@ips.ac.ru

В последние годы наблюдается рост публикационной активности по темам, направленных на изучение возможности переработки различных видов биосырья с применением микроволнового излучения (МВИ). Это объясняется тем, что биосырье является возобновляемым, экологически чистым альтернативным источником энергии, из которого возможно получать как ценные продукты нефтехимии, так и углеродные материалы. Микроволновое излучение является перспективным источником энергии для проведения различных термических процессов. При микроволновом нагреве материалы, поглощающие электромагнитную энергию, преобразуют ее в тепловую за счет поляризации молекул. МВИ характеризуется высокой динамикой нагрева реакционной зоны, селективностью нагрева, а также обеспечивает более равномерный разогрев объема реакционной зоны.

В настоящей работе предложен оригинальный подход к пиролизу лигнина в среде углекислого газа под действием микроволнового излучения. Впервые обнаружено, что гидролизный лигнин, модифицированный солями Ni^{2+} , Co^{+3} или Fe^{+2} интенсивно поглощает микроволны, что приводит к его быстрому разогреву до 650—750°C и возникновению плазмы в реакционной зоне. В таких условиях лигнин полностью превращается в синтез-газ состава $1\text{H}_2:1\text{CO}$ с селективностью более 50%. Также в ходе пиролиза сырья образуются твердый металлсодержащий углеродный остаток и небольшое количество углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$. Время, за которое достигается степень извлечения водорода из лигнина, превышающая 95% составляет 10—15 минут.

В ходе исследования пиролиза лигнина в токе CO_2 была изучена зависимость Суд., морфологии поверхности получаемых углеродных материалов от времени карбонизации исходного лигнина. Было установлено, что полученные углеродные материалы на базе лигнина обладают развитой пористой структурой, что может свидетельствовать об их перспективности в применении в качестве углеродных адсорбентов для очистки водных и газовых сред от органических загрязнителей.

Следует отметить, что все полученные углеродные материалы обладают высокой поглощающей способностью к электромагнитному излучению и могут быть использованы как катализаторы в процессах с применением МВИ.

Для подтверждения гипотезы эффективности углеродных материалов в качестве катализаторов-акцепторов МВИ был проведен плазменно-каталитический пиролиз гудрона и мазута в присутствии полученных металлсодержащих систем. Установлено, что при конверсии мазута и гудрона 92 и 83%, соответственно, выход легких углеводородов C_1 - C_4 составляет 12—18%, выход жидких углеводородов с температурой кипения до 350°C составляет 65—80%.

Также в работе представлены результаты по скоростному получению H_2 из CH_4 путем его прямого разложения в плазменно-каталитическом режиме. Метан пропускали через слой железосодержащего углеродного адсорбента, полученного из газового угля, который эффективно поглощает электромагнитное излучение. При воздействии МВИ на поверхности железоуглеродной системы возникают интенсивные пробойные эффекты с генерированием плазмы. Конверсия CH_4 в H_2 и углерод составила 82%. Также следует отметить, что процесс протекает с высокой селективностью по целевому продукту (H_2). В рамках данного исследования был апробирован способ скоростной регенерации катализатора парами воды при микроволновом стимулировании. В короткоцикловых экспериментах показана способность каталитической системы к превращению CH_4 с высокой конверсией и полной его регенерацией с восстановлением исходных физико-химических свойств.

На основании полученных экспериментальных данных и теоретического анализа механизма поглощения МВИ углеродными материалами была высказана гипотеза, что макро- и мезопоры играют роль псевдоконденсаторов при микроволновом излучении (эффекты пробоя в большей степени реализуются на стенках пор), в то время как микропоры могут играть роль неровностей поверхности, усиливая эффекты пробоя.

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК
ПРИРОДНЫМИ И СИНТЕТИЧЕСКИМИ АНТИОКСИДАНТАМИ**

Воробьева Е.В.¹, Агабеков В.Е.²

**POLYETHYLENE FILMS WITH NATURAL AND SYNTHETIC
ANTIOXIDANTS**

¹*Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, Гомель, Беларусь
email: evorobyova@gsu.by*

²*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь
email: agabekov@ichnm.by*

Полиэтилен в тонкопленочном состоянии (ПЭ-пленка), один из лидеров в мировом производстве полимерных материалов. В условиях эксплуатации (воздействие света, повышенных температур, кислорода воздуха и т.д.) он подвергается термоокислительным превращениям (старению) [1], это приводит к ухудшению его механических и оптических свойств и уменьшению сроков службы. В промышленности для ингибирования процесса термоокисления полиэтиленовых материалов обычно применяют синтетические антиоксиданты (АО) — замещенные фенолы, вторичные ароматические и алифатические амины, а также серо- и фосфорсодержащие органические соединения. В последние годы для стабилизации полиолефинов широко проводятся исследования по использованию природных соединений (флавоноиды, фенольные кислоты, токоферолы, каротиноиды и др.) в качестве альтернативы синтетическим АО [2—4].

Изучено влияние природных (усниновая, дубильная, аскорбиновая и галловая кислоты, кверцетин, лигнин, растительные экстракты) и синтетических (ирганокс 1010, неозон Д) АО на термоокислительные превращения ПЭ-пленок (толщина 100 мкм), которые формировали из порошка полиэтилена (размер частиц <250 мкм, $M_r = 235000$ — 240000) методом термического прессования (температура 150 °С, время 20-30 сек., давление 80—90 кг/см²). Окисление ПЭ-пленок проводили кислородом воздуха при температуре 150 °С на кристаллах KBr. В этих условиях природные АО стабильны и не претерпевают существенных превращений [5].

Степень окисления полимерных пленок оценивали по накоплению карбонильных групп (полоса поглощения 1720 см⁻¹ в их ИК-спектре) [5]. Индукционный период окисления (ИПО) рассчитывали графически по кривым накопления карбонильных групп [5]. Для ПЭ-пленок без добавок ИПО составляет 1.5 ч.

Экстракты получали обработкой 0.1 г сухого измельченного природного сырья 1.0 мл экстрагента, продолжительность экстракции составляла 2 и 7 суток. В качестве экстрагентов использовали ацетон, этанол, этилацетат и воду. Антиокислительную активность (АОА) экстрактов определяли потенциометрическим методом [6].

Наибольшее значение АОА, а также величина ИПО получаемых ПЭ-пленок были характерны для ацетоновых экстрактов разных видов растительного сырья (табл. 1). Это послужило основанием для выбора ацетона в качестве экстрагента для дальнейших исследований.

Таблица 1. Антиоксидантная активность (АОА) различных экстрактов и индукционный период окисления (ИПО) ПЭ-пленок (1 мл экстракта – 0,1 г ПЭ-пленки)

Вид сырья, время экстракции, сутки	АОА, ммоль-экв./л; ИПО, ч	Экстрагент			
		ацетон	этанол	этилацетат	вода
Хмель обыкновенный <i>Humulus lupulus</i> , 2	АОА	17,5	11,3	2,8	2,2
	ИПО	5,0	4,0	2,7	-
Мята перечная <i>Mentha piperita</i> , 2	АОА	27,6	15,8	3,4	4,9
	ИПО	22,0	11,0	10	-
Лук сорта Albion F1 (сухая кожура), 2	АОА	8,5	6,3	1,8	2,9
	ИПО	5	4	2,5	-
Лишайник <i>Evernia prunastri</i> , 7	АОА	15,6	5,1	2,1	1,1
	ИПО	35,0	15,0	11,0	-
Лишайник <i>Cladonia arbuscula</i> , 7	АОА	9,8	3,1	1,1	0,5
	ИПО	13	6	3,5	-

В большинстве случаев ингибирование процесса термоокисления ПЭ-пленок всем «твердым» экстрактом более эффективно, чем содержащимися в нем индивидуальным АО (рис. 1). Так, величина ИПО у ПЭ-пленок в случае аскорбиновой кислоты 1.0 мас.%, составляет 2.5 ч, тогда как с «твердым» экстрактом мяты перечной (1.0 мас.%) — 15 ч (рис. 1,а). Аналогично, ИПО ПЭ-пленок с экстрактом лишайника *Evernia prunastri* (1.0 мас.%), содержащий усниновую кислоту, значительно больше, чем самой кислоты (1.0 мас.%) и составляет 35 и 7 ч, соответственно (рис. 1,б). Также для экстракта кожуры лука (Albion F1), содержащего кверцетин, величина ИПО больше самого кверцетина 35 и 27 ч, соответственно (рис. 1,в). Очевидно, что применение в качестве природных АО при окислении ПЭ-пленок первичных ацетоновых экстрактов является более эффективным, чем их отдельных компонентов, требующих дополнительного выделения и очистки.

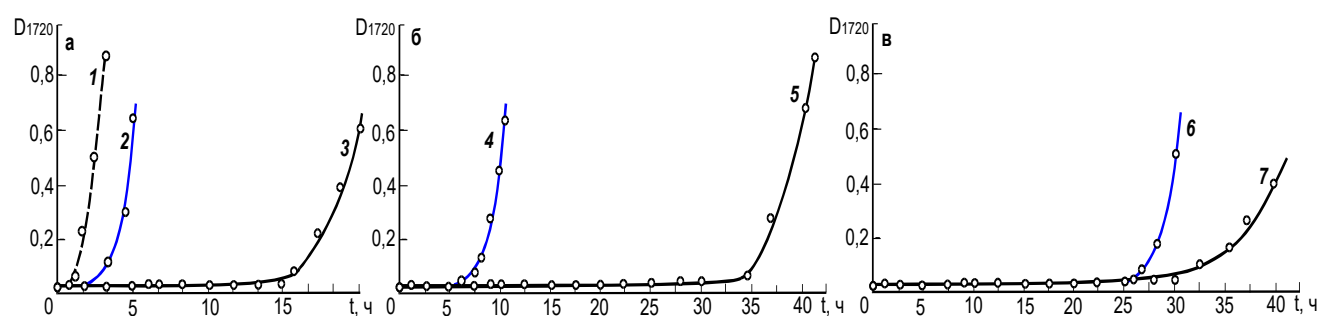


Рис. 1. Кинетические кривые изменения оптической плотности полосы 1720 см^{-1} (D_{1720}) в ИК-спектрах ПЭ-пленок, содержащих 1.0 мас.%. АО без добавок 2 — аскорбиновой; 3 — экстракта мяты перечной; 4 — усниновой; 5 — экстракта лишайника *Evernia prunastri*; 6 — 0.2 мас.% кверцетина; 7 — 0.2 мас.% экстракта кожуры лука сорта Albion F1.

Наиболее эффективным из исследованных индивидуальных природных АО является растительный полифенол кверцетин. По ингибирующему влиянию на термоокисление ПЭ-пленок он уступает лишь синтетическому АО ирганоксу 1010. Галловая и дубильная кислоты менее эффективны, но превосходят синтетический АО неозон Д (рис. 2).

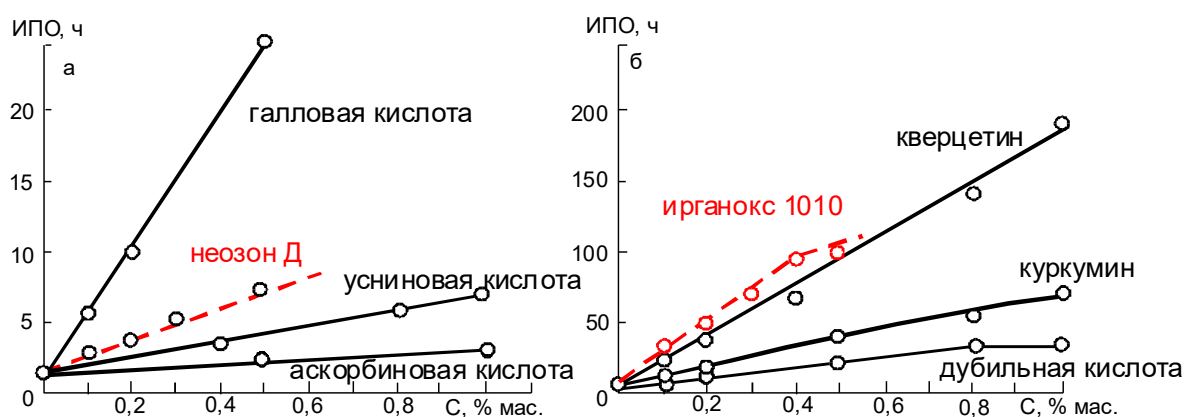


Рис. 2: Зависимость величины ИПО от концентрации АО в составе ПЭ-пленок.

Влияние смесей гидролизного лигнина и экстрактов лишайников на стабилизацию ПЭ-пленок. Гидролизный лигнин оказывает незначительное ингибирующее влияние на процесс термоокисления ПЭ-пленок (рис. 3). При этом с увеличением концентрации лигнина в составе ПЭ-пленки от 1.0 до 7.0 мас.% величина ИПО линейно возрастает с ~1.8 до ~8.0 ч, соответственно.

На ингибирование процесса термоокисления ПЭ-пленок существенное влияние оказывает смесь лигнина и экстракта лишайника. Значение ИПО в случае окисления ПЭ-пленок, содержащих 3.0 мас.% лигнина составляет 3 ч (рис.3, кривая 2), для 0.4 мас.% экстракта лишайника *Evernia prunestri* 14 ч (рис.3, кривая 3), то для их при смеси ИПО значительно изменяется от 19.0 до ~2.0 ч (рис.3, кривые 2 и 5). Это связано с тем, что эффективность термоокислительной стабилизации ПЭ-пленок, содержащих смесь лигнина и экстракта, зависит от последовательности их введения в состав формируемой ПЭ-пленки. Если первоначально провести смешивание порошка полиэтилена с ацетоновым раствором экстракта лишайника и затем добавлять лигнин, то наблюдается синергизм ингибирующего действия компонентов смеси ~20.0 ч (рис.3, кривая 4).

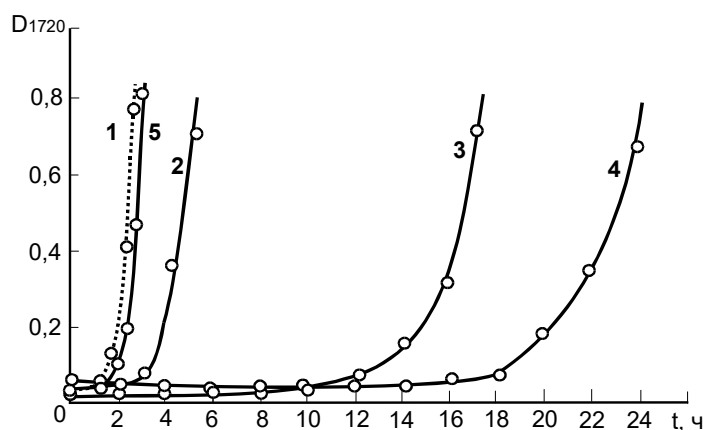


Рис. 3: Кинетические кривые накопления карбонильных групп при окислении ПЭ-пленок 150⁰С, содержащих 3.0 мас.% лигнина и 0.4 мас.% экстракта *Evernia prunastri*
1 — без добавок, 2 — лигнин, 3 — экстракт, 4 — смесь ПЭ-экстракт — лигнин; 5 — смесь экстракт-лигнин+ПЭ



Рис.4 Компьютерная модель комплекса «метаболит-фрагмент лигнина»

В случае, когда вначале получаем смесь лигнина с ацетоновым раствором экстракта лишайника и затем смешиваем с полиэтиленом, то ИПО для сформированной ПЭ-пленки составляет ~2.0 ч (рис.3, кривая 5). Практически полное отсутствие ингибирующего действия вводимых природных компонентов на термоокисление ПЭ-пленок можно объяснить образованием устойчивого межмолекулярного комплекса между АО компонентами экстрактов лишайника и гидролизным лигнином. Предполагаемая структура такого комплекса, полученная методом квантово-химического моделирования свидетельствует о его высокой устойчивости.

Литература

1. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990. 286с.
2. Bodai Z., Kirchkeszner C., Novák M. et al. Food Additives & Contaminants: Part A. 2015. V. 32 (8). P. 1358—1366. DOI: [10.1080/19440049.2015.1055523](https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1055523)
3. Tátraaljai D. *European polymer journal*. 2013. V. 49. № 6. P. 1196—1203.
4. Агабеков В. Е., Воробьева Е. В. *Полимерные материалы и технологии*. 2025. № 1. Т. 11. С. 5.
5. Воробьева Е.В., Дроздова Н.И. Свиридовские чтения: сборник статей: Вып. 19. Минск, 2023. С. 69—83.
6. Воробьева Е.В. *ЖПХ*. 2021. Т. 94. вып. 9. С. 1155—1163.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГЕТЕРОАТОМОВ НА
ГИДРООЧИСТКУ ТЕРМОЛИЗНОГО МАСЛА**
**Крестьянинова В.С.^{1,2}, Сайко А.В.^{1,2}, Богомолова Т.С.¹, Надеина К.А.¹,
Климов О.В.¹, Носков А.С.¹**

**STUDY OF THE INFLUENCE OF VARIOUS HETEROATOMS ON
HYDROTREATMENT OF THERMOLYSIS OIL**

¹ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: kvs@catalysis.ru

²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск

Пластик играет жизненно важную роль в улучшении качества жизни человека уже более 70 лет. Это ключ к инновациям многих продуктов в различных сферах, таких как строительство, здравоохранение, электроника, автомобилестроение, упаковка и другие. Спрос на товарные пластмассы увеличился из-за быстрого роста населения планеты. С 1950 г. во всем мире было произведено около 9.2 млрд т пластика. Ежегодно в мире производится около 400 млн т пластмасс. Прогнозируется, что к 2050 г. объёмы производства увеличатся до 1.1 млрд т в год [1].

В последние годы большую популярность набирает утилизация пластиковых отходов различными физико-химическими методами. Термолиз был выбран многими исследователями, как наиболее перспективный способ переработки пластиковых отходов, поскольку этот процесс позволяет производить большое количество жидкого продукта (до 80% по массе), при умеренной температуре около 500°C [2].

Ранее мы уже исследовали внедрение термолизного масла (ТМ), которое является жидким продуктом термолиза смеси пластмасс, в процесс гидроочистки с использованием различных катализаторов [3]. Целью данной работы было изучение влияния различных гетероатомов, таких как сера, азот и кислород на проведение процесса гидроочистки ТМ.

ТМ было наработано на лабораторной установке периодического действия в ИК СО РАН путем термолиза смеси полимеров (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид) в диапазоне температур от комнатной до 510°C. Модельные смеси ТМ с додеканом и добавками различных предшественников гетероатомов гидроочищали на никель-молибденовом катализаторе с добавкой аморфного алюмосиликата в носитель в условиях: давление 5.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1.2 ч⁻¹, соотношение водород/сырье 1000 нм³/м³, температура 350—360°C.

В табл. 1 приведены данные по остаточному содержанию серы и азота в полученных гидрогенизатах, отличающихся добавлением различных гетероатомных

соединений в исходное сырьё. Из данных таблицы видно, что во всех случаях остаточное содержание серы в продукте очень низкое — 3—5 ppm.

Таблица 1. Остаточное содержание серы и азота в гидрогенизатах.

Сырьё	S в сырьё, ppm	N в сырьё, ppm	O в сырьё, ppm	350°C		360°C	
				S, ppm	N, ppm	S, ppm	N, ppm
TM+Cl	500	-	-	3,2	-	2,6	-
TM+S	700	-	-	3,0	-	5,0	-
TM+N	500	500	-	3,2	8,3	1,5	17,8
TM+O	500	-	500	2,7	-	2,8	-

При гидроочистке TM+S, наблюдается незначительная дезактивация катализатора — остаточное содержание серы увеличивается с подъемом температуры с 3 до 5 ppm. В случае сырья TM+N также наблюдается дезактивация катализатора, однако она относится к гидродеазотирующей функции. При подъеме температуры на 10°C в этом случае происходит увеличение остаточного содержания азота с 8 до 18 ppm. В гидроочистке сырья TM+O, в которое дополнительно был введен гваякол не наблюдается снижения активности и катализатор показывает стабильность каталитического действия при обеих температурах процесса.

Таблица 2. Характеристики TM с добавлением различных гетероатомов.

Характеристика	TM	TM+Cl	TM+S	TM+N	TM+O
Распределение интервалов кипения нефтяных фракций, °C					
0.5%	122	125	126	119	119
5%	147	182	189	195	197
70%	455	318	319	322	315
90%	530	480	480	479	479
95%	560	526	526	521	525
Температура застывания, °C	+80	+50	+50	+50	+50

В табл. 2 представлены данные по фракционному составу и температурам застывания исходных модельных смесей. Фракционный состав продуктов после гидроочистки сырья TM+Cl и TM+S (табл. 3) становится легче по температурам начала кипения. Для продуктов гидроочистки масел TM+N и TM+O наоборот наблюдается снижение температуры конца кипения (табл. 3). Температура застывания, измеренная для продуктов гидроочистки TM+Cl и TM+S, полученных при 360°C, становится ниже на 5—7°C в сравнении с исходным сырьем, тогда как для TM+N и TM+O температура застывания увеличивается на 5—15°C (табл. 3). Полученные данные согласуются с

природой вводимых соединений, поскольку кислород- и азотсодержащие соединения в процессе гидроочистки проявляют ингибирующее воздействие на целевые реакции гидрирования и гидрообессеривания вследствие конкурентной адсорбции с другими реагентами и отравлении кислотных центров катализатора.

Таблица 3. Характеристики гидрогенизаторов.

Характеристика	TM+Cl		TM+S		TM+N		TM+O	
	350°C	360°C	350°C	360°C	350°C	360°C	350°C	360°C
Распределение интервалов кипения нефтяных фракций, °C								
0,5%	107	108	107	107	121	124	126	120
5%	174	179	175	189	207	212	206	200
70%	303	318	311	327	300	317	306	306
90%	467	482	479	489	472	479	472	471
95%	527	542	542	551	520	529	521	524
Температура застывания, °C	-	+43	-	+45	-	+55	-	+65

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что наиболее критичным является присутствие в сырье азотсодержащих соединений, так как они, или продукты их гидрокаталитических превращений (например, аммиак) способны адсорбироваться на активных центрах катализатора отравляя их.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

Литература

1. Minderoo foundation, <https://www.minderoo.org> — дата обращения 01.07.2025.
2. FakhrHoseini S.M., Dastanian M. Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model // *Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 1. ID 487676. DOI: [10.1155/2013/487676](https://doi.org/10.1155/2013/487676)
3. Klimov O.V., Nadeina K.A. Refining of chlorine-containing plastic wastes dy traditional hydrotreating and catalytic cracking // *Fuel*. 2023. V. 349. ID 128651. P. 1—11. DOI: [10.1016/j.fuel.2023.128651](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128651)

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ СМЕСИ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

Фролова У.А., Свириденко Н.Н.

OBTAINING VALUABLE PRODUCTS BY THERMAL CRACKING OF A MIXTURE OF PLASTIC WASTE

Институт химии нефти СО РАН, Томск

E-mail: ulya.frolova.0202@list.ru

Проблема утилизации пластиковых отходов стала особенно актуальной. Пластик, обладая высокой прочностью и долговечностью, остается в окружающей среде на десятилетия, вызывая серьезные экологические последствия. Ежегодно производится более 600 миллионов тонн пластика, большая часть которого не перерабатывается и оказывается на свалках или в океанах [1], разлагаясь на микропластик [2].

Одним из перспективных методов переработки является термический крекинг. Этот процесс представляет собой термическое разложение пластмасс под воздействием высокой температуры, в присутствии или отсутствие кислорода (пиролиз). Он позволяет получать ценные продукты для химической промышленности и энергетики и может обрабатывать как отдельные виды пластика, так и их смеси [4].

Смешанные пластиковые отходы содержат различные материалы, каждый из которых требует индивидуального подхода. Тем не менее, термический крекинг эффективно обрабатывает такие смеси, обеспечивая высокое качество продуктов с минимальными потерями [5]. Оптимизация параметров процесса может значительно повысить выход и качество получаемых продуктов [6, 7].

Таким образом, цель данного исследования заключается в изучении влияния условий крекинга смеси пластиковых отходов на состав и выход различных продуктов крекинга.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали смесь полипропилена (PP), полиэтилена низкой (LDPE) и высокой плотности (HDPE), полиэтилентерефталата (PET) и полистирола (PS) в соотношении, представленном в табл. 1.

Таблица 1. Состав смеси пластиковых отходов.

Вид пластика	LDPE	HDPE	PS	PET	PP
Содержание, % мас.	25.1	22.8	7.8	12.7	31.6

Крекинг смеси пластиков проводили в автоклаве объемом 12 см³ при температуре 450—525°C и времени от 5 до 60 минут при скорости нагрева 40°C/мин.

Фракционный состав определяли по ASTM-D2887, углеводородный состав газообразных продуктов крекинга пластиковых отходов — по ГОСТ 31371.3-2008. Разгонку термолизного масла для получения бензиновых и дизельных фракций осуществляли по ГОСТ 2177-99. Температурные характеристики определяли по ГОСТ 5066-2018 и ГОСТ 22254. Содержание серы определяли по ГОСТ Р ЕН ИСО 14596-2008. Характеристики бензиновой фракции определяли по ГОСТ Р 52714-2018.

В табл. 2 представлен выход продуктов крекинга исследуемой смеси пластиков в различных условиях (температура и продолжительность). При 450°C и 15 мин выход газообразных продуктов составляет 7.8 мас.%, увеличиваясь до 18.4% и 31.9% при 30 и 60 мин. Выход продуктов уплотнения варьируется от 3.0 до 5.4 мас.%, а жидкие продукты снижаются с 89.2 до 62.7 мас.%. При 475°C за 5 минут выход газа — 15.4%, а при 15 и 30 мин достигает 21.0% и 26.5%. Выход кокса за 30 мин удваивается до 6.4 мас.%.

Таблица 2. Анализ продуктов крекинга смеси пластиковых отходов.

Т, °C	Время процесса, мин	Выход, мас.%			Содержание, мас.%			
		Жидкие продукты	Газ	Кокс	НК-200 °C	200—360°C	НК-360 °C	>360°C
450	15	89.2	7.8	3.0	31.9	35.6	67.5	21.7
	30	77.4	18.4	4.2	36.8	28.9	65.7	8.7
	60	62.7	31.9	5.4	28.3	26.6	54.9	7.8
475	5	82.0	15.4	2.6	35.7	33.8	69.5	12.5
	15	75.6	21.0	3.4	33.6	31.7	65.3	10.3
	30	66.7	26.5	6.8	37.3	23.3	60.6	6.1
500	5	78.8	18.2	3.0	29.6	38.2	67.8	11.0
	10	69.7	27.1	3.2	30.5	31.9	62.4	7.3
	15	66.1	30.2	3.7	34.0	26.6	59.6	6.5
525	1	71.8	22.7	5.5	41.2	25.6	66.8	5.0
	3	68.5	25.7	5.8	41.6	20.1	61.7	6.8
	5	60.2	33.6	6.2	27.4	25.9	53.3	6.9

При 500°C за 5 мин выход газов и кокса немного увеличивается (на 2.8 и 0.4 мас.%). а при 15 мин возрастает на 9.2% и 0.3%, соответственно. При 525°C за 1 мин выход газа и кокса составляет 22.7 и 5.5 мас.%, соответственно. За 3—5 минут выход газа резко увеличивается почти на 8%. Переход от 500 до 525°C увеличивает выход газов и кокса почти в 2 раза, что указывает на неэффективность крекинга выше 500°C. При крекинге пластиковых отходов при 450°C и 15 мин образуется 67.5 мас.% светлых фракций с преобладанием дизельных. Увеличение времени крекинга снижает бензиновые фракции на 8.5% при 60 мин. При 475°C за 5 мин образуется максимум

светлых фракций (69.5%). а содержание компонентов выше 360°C снижается с 12.5 до 6.1%.

При крекинге при 500°C за 5, 10 и 15 мин образуется 67.8%, 62.4% и 59.6% топливных фракций, соответственно. Максимальное соотношение бензиновых к дизельным фракциям наблюдается при 1 и 3 мин (1.61 и 2.07). При 5 мин происходит резкая деструкция бензиновых фракций в газообразные продукты.

Исходя из результатов определения фракционного состава, можно сделать заключение, что оптимальными условиями крекинга являются температура 475°C и время 5 минут. Состав газообразных продуктов, полученных при оптимальных условиях (температура 475°C и время 5 мин) представлен в табл. 3. Видно, что большую часть (63.12 отн.%) от образовавшихся газообразных продуктов составляют nC_2-C_5 . Содержание газов $CO+CO_2$ практически вполнину превышает выход CH_4 , предположительно из-за деструкции ПЕТ. Образование олефинов и изоалканов невелико и составляет 0.68 мас% с преобладаем олефинов. Отмечается, что олефины состава C_3 и C_5 не образуются при крекинге данной смеси пластиковых отходов.

Таблица 3. Анализ газообразных продуктов крекинга смеси пластиковых.

Содержание. % мас.							
Общий выход газов	H_2	$CO+CO_2$	CH_4	nC_2-C_5	iC_4-C_5	Олефины	
						C_2	C_4
15.40	0.03	3.40	1.55	9.72	0.25	0.28	0.15

Далее фракции, полученные разгонкой термолизных масел смеси пластиков, были проанализированы с целью определения некоторых эксплуатационных характеристик для бензиновых и дизельных топлив представленные в табл. 4 и 5.

Установлено, что полученная бензиновая фракция имеет октановое число по исследовательскому методу 87.2, что на 4.8 пункта ниже необходимого. Содержание олефинов превышает требуемое практически на 7 об.%. По содержанию ароматических углеводородов, бензола и серы данный бензин соответствует ГОСТ 32513-2013.

Таблица 4. Характеристики бензиновой фракции (НК-200°C).

ОЧ ИМ	Плотность. г/см ³	Давление НП. КПа	Содержание. об. %			Содержание S. % мас.
			Бензол	Арены	Олефины	
87.2	0.709	67.75	0.801	10.68	24.87	0.0

Дизельное топливо имеет негативные показатели по температурным характеристикам согласно ГОСТ 305-82 превышая на 10, 12 и 8.6°C предельную температуру фильтруемости, температуру застывания и помутнения, соответственно. предположительно из-за большого содержания парафиновых углеводородов в своем составе. Содержание серы в обеих фракциях составляет 0 мас.%.

Таблица 5. Характеристики дизельной фракции (200—360°C).

Температура, °C			Содержание S. % мас.
фильтруемости	застывания	помутнения	
5.0	2.0	3.6	0.0

Заключение

Показано, что при крекинге исследуемой смеси пластиковых отходов получают жидкие продукты с высоким содержанием бензиновых и дизельных фракций (более 65 мас.%). Установлены оптимальные условия крекинга с целью получения жидких продуктов, обогащенных светлыми фракциями (температура 475°C и время 5 мин). Выявлено, что образующаяся бензиновая фракция по большинству определенных показателей соответствует ГОСТ 32513-2013.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00058. <https://rscf.ru/project/24-73-00058/>.

Литература

1. Geyer R., Jambeck J.R., Law K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made // *Science Advances*. 2017. V. 3. № 7. e1700782. DOI: [10.1126/sciadv.1700782](https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782)
2. Rochman C. M., Browne M.A., Halpern B.S. Classify plastic waste as hazardous // *Science*. 2013. V. 339. P. 1138—1139. DOI: [10.1038/494169a](https://doi.org/10.1038/494169a)
3. Zhang H., Liu Y., Zhang Q. // *Waste Management*. 2019. V. 95. P. 411—425.
4. Wang J., Zhang Y., Chen X. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. V. 119
5. Huang H., Chen Y., Zhang Y. // *Energy*. 2021. V. 218
6. Li W., Wang Y., Li J. // *Journal of Cleaner Production*. 2022. V. 330.
7. Kumar S., Singh R., Kumar A. // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 456.

**СОВМЕСТНАЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Дандаев А.У., Висалиев М.Я., Кадиев Х.М., Зекель Л.А., Кубрин Н.А.
**JOINT THERMOCATALYTIC PROCESSING OF CARBON-CONTAINING
WASTE USING NANOSCALE CATALYSTS.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: dandaev@ips.ac.ru

Рост и накопление различных промышленных и бытовых органических полимерных отходов, а также отсутствие эффективных способов их утилизации и переработки является в настоящее время весьма актуальной экологической и экономической проблемой.

Используемые до недавнего времени способы утилизации полимерных отходов (измельчение с последующим захоронением, сжигание, пиролиз) являлись неэффективными как с экономической, так и с экологической точки зрения.

В последние годы особую актуальность приобретает проблема использования органических полимерных отходов в качестве вторичного сырья для переработки с получением углеводородов, которые могут быть использованы в дальнейшем для получения ценных продуктов нефтехимии. Для этих целей в качестве сырья наиболее перспективны отходы пластиков и отходы автомобильных шин.

Для переработки различных видов техногенных отходов в жидкие дистиллятные продукты предложены разнообразные методы термического пиролиза, основными недостатками которых являются низкий выход и неудовлетворительное качество дистиллятных фракций, образование низколиквидных продуктов — газа и кокса.

Методы утилизации органических техногенных отходов, используемые в РФ и за рубежом в промышленных масштабах, не предусматривают полного рециклинга углерода и являются либо экологически опасными и дорогими (в частности, сжигание или пиролиз), либо маломасштабными и малоэффективными, например, при рециклинге с использованием отходов в качестве добавок при производстве полимерной и резиносодержащей продукции.

Задача рециклинга углеводородной части различных промышленных и бытовых органических техногенных отходов наиболее эффективно может решаться путем их химической переработки с учетом физико-химических свойств и химического состава.

В связи с этим, наиболее перспективным представляется химический метод утилизации — это химическое превращение полимерных отходов в полезные для дальнейшего использования продукты.

В ИНХС РАН развивается направление термokatалитической переработки полимерных отходов в смеси с тяжелыми нефтяными остатками с получением низкомолекулярных углеводородов в присутствии высокоэффективных в данном процессе наноразмерных частиц катализатора. Тяжелые нефтяные остатки в данном процессе являются органическими растворителями, а также благоприятной средой для формирования *in situ* наноразмерного катализатора, без твердого носителя. Данная технология позволит существенно расширить сырьевую базу углеродсодержащего сырья, решить экологическую проблему комплексной и эффективной утилизации широкого ассортимента промышленных и бытовых органических отходов [1, 2].

Процесс осуществляется следующим образом. Твердое органическое сырьё (техногенные отходы, полимеры, эластомеры) гомогенизируется в органической среде — остатке дистилляции нефти при определенных оптимальных для каждого вида сырья условиях с получением раствора или гомогенной суспензии в нефтяном продукте. В приготовленную композицию вводят либо предварительно синтезированную по технологии ИНХС РАН концентрированную суспензию наноразмерного катализатора, либо эмульгируют в сырьевой смеси водный раствор прекурсора катализатора, из которого в реакционных условиях формируется суспензия наноразмерного катализатора [1, 3]. Приготовленная композиция смешивается с водородсодержащим газом и подвергается гидроконверсии при температуре 420—450°C и давлении водорода 7 МПа. Продукты гидроконверсии разделяют в системе сепараторов с получением дистиллятных фракций, газа и непревращенного остатка [2].

Начальные эксперименты показали, что из-за различий в термической устойчивости ПО при гидроконверсии наблюдаются незначительные различия в выходах продуктов гидроконверсии. Выход гидрогенизата снижается в ряду гудрон, ПЭНД + гудрон, ПЭВД + гудрон, ПП + гудрон из-за роста газообразования в этом ряду. В соответствии с термической устойчивостью ПО конверсия снижается в ряду ПП, ПЭНД, ПЭВД.

Влияние концентрации ПО изучали на примере гидроконверсии смесей гудрона с ПЭВД и ПП. Концентрацию ПО в смеси варьировали в пределах 10—30%. Опыты проводили при 435°C в присутствии полученного *ex situ* катализатора с 0.1% Мо на сырьевую смесь. Введение ПО в сырьевую смесь приводит к существенному изменению выхода и состава продуктов гидроконверсии. Из полимерных отходов в процессе гидроконверсии преимущественно образуются дистиллятные продукты с температурой

кипения ниже 350°C, в результате чего с ростом содержания ПО растет выход фракций Н.К.—180°C, снижается выход фракций 180—500°C.

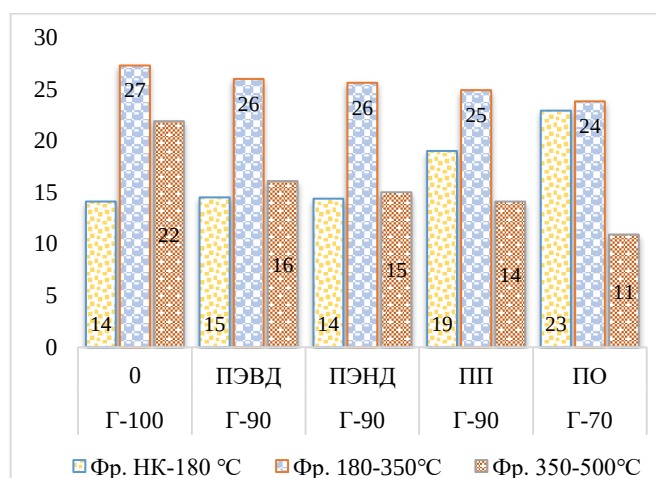


Рис. 1. Влияние содержание ПО на выход продуктов гидроконверсии.

Добавление полимеров изменяет групповой состав дистиллятных фракций, снижается содержание серы, ароматических углеводородов, смол и растет содержание парафино-нафтеновых углеводородов. Поскольку источником образования кокса (НРТ) являются смолы и асфальтены, то со снижением доли гудрона в сырьевой смеси снижается выход НРТ. Выполненные эксперименты показывают, что увеличение доли ПО в смеси с гудроном благоприятно сказывается на показателях гидроконверсии.

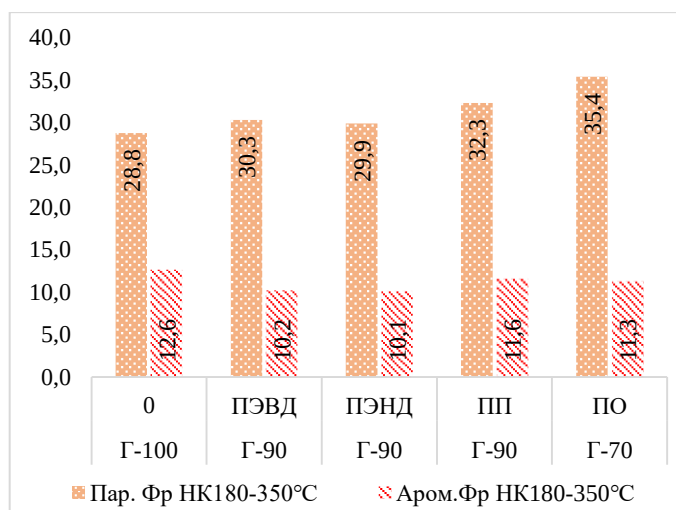


Рис. 2. Распределение парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов в фракциях НК—180 °C и Фр. 350—500°C.

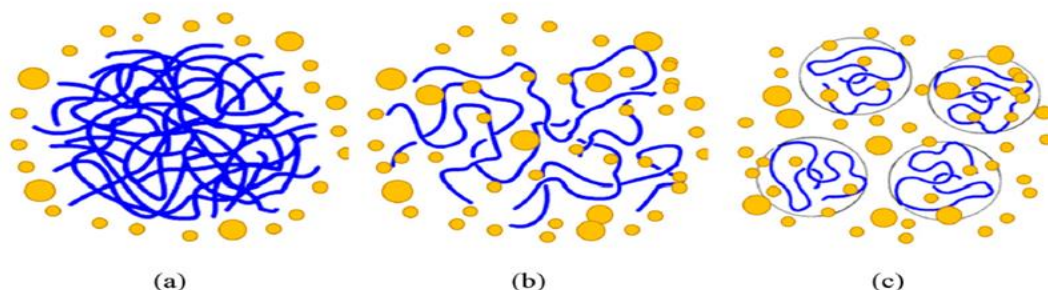


Рис. 3. Схема процесса растворения полимера: синие линии представляют собой полимерные цепи, а желтые точки представляют собой молекулы растворителя. (а) — молекулы полимера в твердом состоянии сразу после добавления в растворитель; (б) — набухший полимерный гель; (с) — сольватированные молекулы полимера, диспергированные в растворе [4].

Установлено, что при смешении ШР и гудрона происходит сольватация молекул эластомера. Энергия сольватации будет максимальной при близости параметров растворимости эластомера и растворителя. В результате сольватации резины происходит дальнейшая деструкция молекул эластомера, сопровождающаяся уменьшением вязкости в процессе нагрева смеси ШР и гудрона резина набухает, что приводит к разрушению структуры каучука.

Места наиболее вероятного разрыва связей отмечены красными штрихами. В процессе нагрева смеси ШР и гудрона происходит дальнейшая деструкция молекул эластомера, сопровождающаяся уменьшением молекулярной массы, о чем свидетельствует изменение вязкости и образование газообразных продуктов термической деструкции ШР.

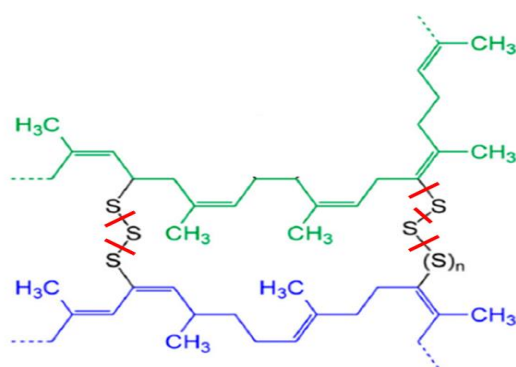


Рис. 4. Структура фрагмента изопреновой резины.

Вязкость растворов ШР в гудроне, полученных при 380°C ниже, чем вязкость, гудрона в тех же условиях, что обусловлено присутствием в растворе низкомолекулярных продуктов деструкции ШР — изопрена, дипентена, ароматических и алифатических углеводородов, гетероатомных соединений.

Литература

1. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Формирование и свойства наноразмерных частиц катализаторов конверсии тяжелого сырья, диспергированных в углеводородной среде // *Катализ в промышленности*. 2014. №5. С. 74—81.
2. Batov A.E., Kadiev Kh M., Dandaev A.U., Kadieva M.Kh, Oknina N.V., Maksimov A.L. Hydroconversion of heavy wastes from refinery in the presence of ultrafine catalyst.// II Scientific-technological symposium catalytic hydroprocessing in oil refining (Белград, Сербия, 17—23 апреля 2016 г.).
3. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. Синтез и свойства наноразмерных систем эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // *Нефтехимия*. 2014. №5. С. 327.
4. Wang H., Apostolidis P., Zhu J., Liu X., Skarpas A., Erkens S. The role of thermodynamics and kinetics in rubber–bitumen systems: a theoretical overview // *International journal of pavement engineering*. 2021. V. 22(14). P. 1785—1800.
5. Kwon E., Castaldi M. Investigation of mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) initiated from the thermal degradation of styrene butadiene rubber (SBR) in N₂ atmosphere // *Environment Science Technology*. 2008. V. 42. P. 2175—2180. DOI: [10.1021/es7026532](https://doi.org/10.1021/es7026532)
6. Отчет о научно-исследовательской работе по теме "Разработка теоретических основ и практических рекомендаций по процессу комплексной гидрогенизационной переработки смеси полимерных отходов и тяжелых остатков нефти с применением наноразмерных катализаторов". № Госрегистрации АААА-А18-118011990217-0– М.: ИНХС РАН. — 2019. 34 С.

**РЕГЕНЕРАЦИЯ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО ПРЕКУРСОРА
КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОКОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

Замаев Х.Х., Висалиев М.Я, Кадиев Х.М.

**REGENERATION OF THE MOLYBDENUM-CONTAINING PRECURSOR OF
THE HEAVY OIL RAW MATERIALS HYDROCONVERSION CATALYST**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: hada.zamaev@yandex.ru

Эффективная переработка тяжелого нефтяного сырья (ТНС) является ключевой задачей нефтепереработки в связи с истощением запасов легкой нефти и увеличением доли ТНС в мировой добыче. Разработка эффективных и экономически выгодных технологий переработки ТНС играет важную роль в обеспечении энергетической безопасности. Гидроконверсия с использованием дисперсных молибденсодержащих катализаторов, представляющих собой суспензию наноразмерных частиц MoS_2 в сырье, один из наиболее перспективных методов решения этой проблемы [1]. Используемый молибденсодержащий катализатор в процессе гидроконверсии ТНС непрерывно выводится из реакционной зоны вместе с продуктами реакции и концентрируется в вакуумном остатке продуктов гидроконверсии. Хотя расход молибдена обычно не превышает 1000 г/т перерабатываемого сырья, для повышения эффективности процесса возникает необходимость разработки способа его извлечения из продуктов гидроконверсии и возврата его в процесс в виде прекурсора катализатора. Отсутствие в настоящее время эффективной технологии регенерации ультрадисперсных суспензионных катализаторов является сдерживающим фактором их практического применения при переработке тяжелого нефтяного сырья. Повышение эффективности применения суспензионных катализаторов связано с возможностью их регенерации из тяжелого непревращенного остатка и повторного использования в технологическом процессе.

В мировой практике для регенерации Мо-содержащих традиционных катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга на носителях используются исключительно термические методы. Использование катализаторов в форме суспензии наноразмерных частиц вызывает необходимость разработки специальных процессов их регенерации из продуктов переработки тяжелого нефтяного сырья. Применение термических методов для регенерации наноразмерного катализатора из вакуумного остатка гидроконверсии не целесообразно, поскольку приведет к потере части органического сырья и создаст экологические проблемы, обусловленные необходимостью очистки дымовых газов от соединений серы, а также улавливания

газообразных соединений металлов (в том числе компонента катализатора), содержащихся в остатке гидроконверсии. По этой причине целесообразно максимально снизить долю органики в направляемом на окисление остатке гидроконверсии путем выделения нерастворимого в органическом растворителе остатка.

Анализ данных отечественной и зарубежной литературы показывает, что для эффективного решения данной проблемы перспективными являются гидрометаллургические процессы. Так, например, в работах [2, 3, 4] для извлечения соединений ценных металлов, в том числе соединений молибдена, использовали водные растворы HNO_3 , H_2SO_4 и H_2O_2 . Хотя приведенные результаты в рассматриваемых работах впечатляют, однако использование сильных окислителей в виде минеральных кислот усложнит технологическую схему необходимостью использования дорогостоящего оборудования стойкие действию кислот, необходимостью внедрению дополнительных узлов для нейтрализации получаемых потоков, очистка получаемого раствора от примесей и т.д.

В настоящей работе проведены поисковые исследования по определению более простого, практически более значимого способа извлечения молибдена из остатка гидроконверсии гудрона в виде прекурсора катализатора методом прямого выщелачивания в реакторе автоклавного типа.

В качестве объекта исследования использовали твердый остаток, представляющий собой концентрат молибденового катализатора, выделенного из остатка гидроконверсии гудрона методом фильтрационного разделения растворимых и не растворимых в толуоле веществ. В табл. 1 приведен химический состав объекта исследований.

Таблица 1. Основной химический состав выделенного концентрата катализатора.

Соединения металлов	Содержание, мас.%	Элемент	Содержание, мас.%
Mo	21.20	C	52.30
Fe	1.25	S	18.79
V	0.26	H	1.56
Ni	0.07	N	0.77

Согласно данным рентгенофазового анализа концентрата катализатора (рис. 1), объект исследования характеризуется отчетливым присутствием в своем составе MoS_2 и MoO_2 и множеством мелких мало интенсивных пиков неидентифицированных соединений.

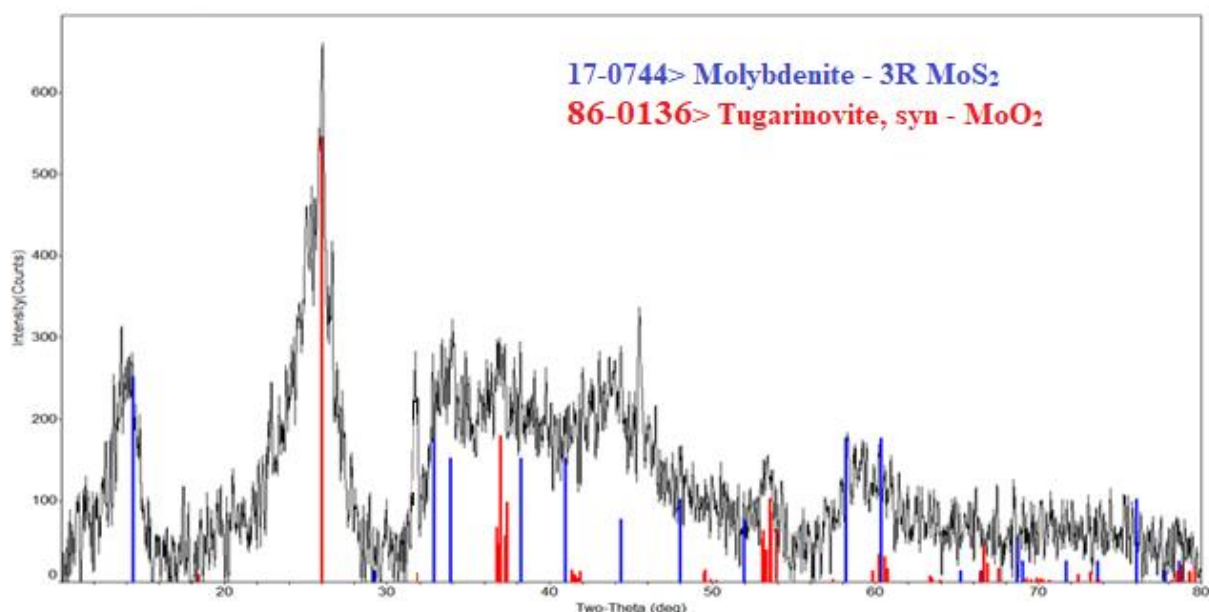


Рис. 1. Рентгенограмма выделенного концентрата катализатора.

Исследования проводили на лабораторной автоклавной установке с объемом реактора 1 л, оборудованная магнитной мешалкой при давлении от 3.5 до 7.0 МПа и постоянном расходе воздуха 20 нл/ч и времени реакции 1 час (рис. 2).

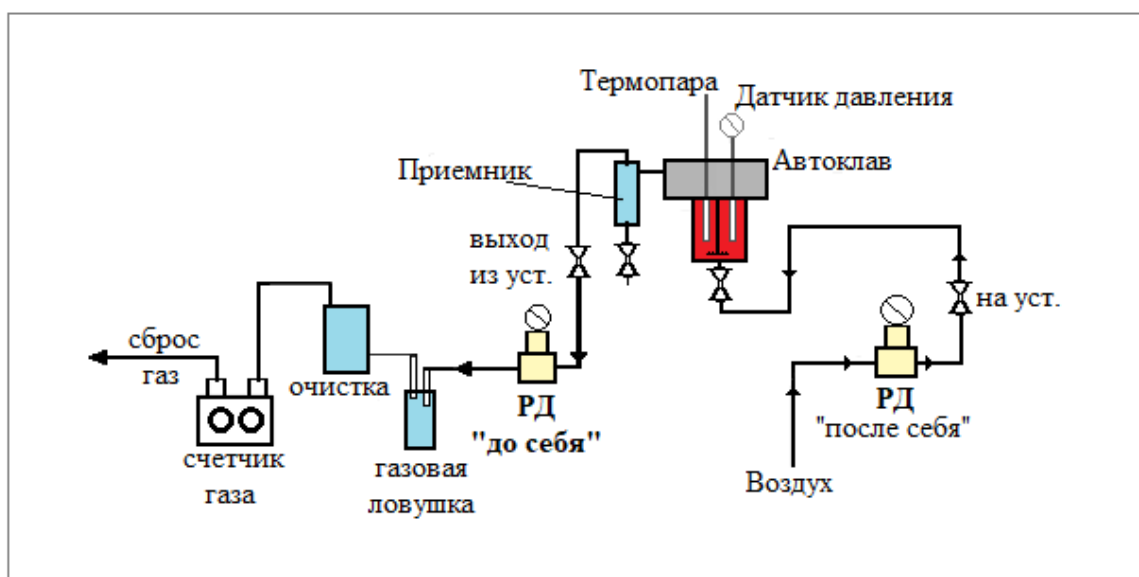


Рис. 2. Схема лабораторной установки.

Все эксперименты проводили при постоянной скорости перемешивания (250 об/мин). Навеску твердого выделенного концентрата катализа засыпали в реактор и при соотношении 1/20 добавляли 25-ый водный раствор аммиака (ГОСТ 24147-80), реактор затягивали, набирали заданную давления воздуха и заданном расходе подаваемого

воздуха нагревали до температуры эксперимента. После истечения 1 часа выдержки на заданных значениях температуры и давления, охлаждали, суспензию из реактора методом фильтрации разделяли и от продуктов (фильтрат и остаток на фильтре) отбирали пробы и отдавали на анализ определения содержания Мо.

Степень извлечения Мо (S_{Mo} , % масс.) в раствор прокурора рассчитывали по:

$$S_{Mo} = \frac{(Q_{Mo(исх.)} - Q_{Mo(ост.)})}{Q_{Mo(исх.)}} * 100 \quad (1),$$

где $Q_{Mo(исх.)}$ и $Q_{Mo(ост.)}$ — соответственно количественное содержание молибдена в исходном объекте исследования и остатке на фильтре после автоклавного выщелачивания, г.

В табл. 2 приведены условия проведения экспериментов и материальные балансы.

Таблица 2. Материальный баланс проведенных экспериментов

Условия экспериментов		Эксперимент №									
		В-1		В-2		В-3		В-4		В-5	
Температура, °С		150		150		200		200		200	
Давление, МПа		3.5		7.0		7.0		5.0		6.0	
П/п	Наименование	Взято:									
		г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
1	НРТ, в т.ч.:	10.0	2.87	10.00	2.65	5.00	1.37	5.00	1.44	5.00	1.69
	Мо	2.19	21.93	2.193	21.93	1.097	21.93	1.097	21.93	1.097	21.93
2	Водный раствор аммиака	200.0	57.32	200.0	53.06	100.0	27.50	100.0	28.88	100.0	33.82
3	Дистиллированная вода	138.9	39.81	166.9	44.28	258.65	71.13	241.25	69.68	190.65	64.49
	ИТОГО:	348.9	100.0	376.9	100.0	363.65	100.0	346.25	100.0	295.65	100.0
		Получено:									
1	Твердый остаток, в т.ч.:	4.195	1.20	3.372	0.89	4.2058	1.16	3.8964	1.13	4.187	1.42
	Мо	0.955	22.77	0.589	17.47	0.018	0.43	1.040	26.69	0.012	0.28
2	Раствор, в т.ч.:	338.9	97.13	366.9	97.35	358.65	98.63	341.25	98.56	290.65	98.31
	Мо	1.238	0.37	1.604	0.44	1.078	0.13	0.057	0.001	1.085	0.12
3	Газ+потери	5.805	1.66	6.628	1.76	0.79	0.22	1.10	0.32	0.81	0.28
	ИТОГО:	348.90	100.0	376.90	100.0	363.65	100.0	346.25	100.0	295.65	100.0

Согласно полученным данным из табл. 3 по формуле 1 проведена расчетная оценка степени извлечения Мо в раствор прекурсора катализатора гидроконверсии. Результаты расчетов приведены на рис. 3 в виде диаграммы.

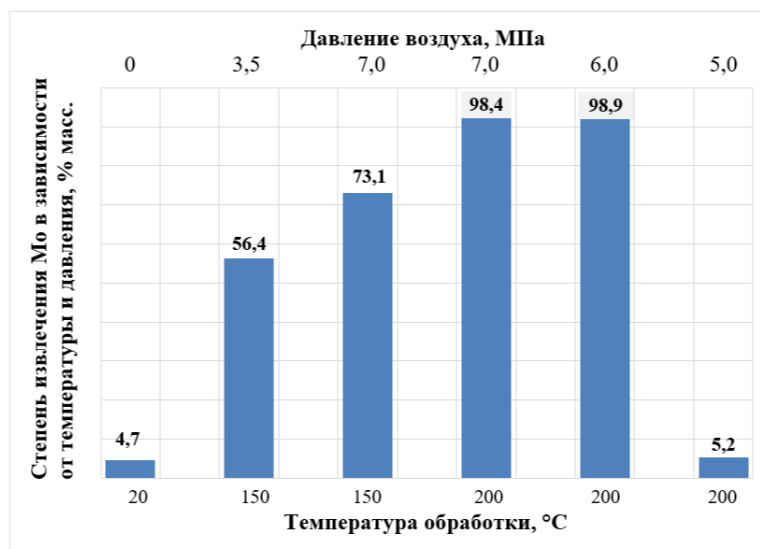


Рис. 3. Степень извлечения Мо в раствор прекурсора катализатора гидроконверсии в зависимости от температуры и давления воздуха в экспериментах.

Таким образом, как видно из рис. 3, предварительные результаты проведенных исследований показали, что метод прямого жидкофазного окисления представляется перспективным направлением извлечения Мо в раствор прекурсора катализатора из остатка гидроконверсии, позволяющий достичь степень извлечения Мо до 98—99 % при температуре 200°C и давлении 6—7 МПа.

Литература

1. Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х. Синтез и свойства наноразмерных систем — эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54(5). С. 327—351.
2. Козловская И. Ю., Марцуль В. Н. Кислотное выщелачивание редкоземельных элементов из отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти // *Химия и технология неорганических веществ*. 2011. № 3. С. 75—78
3. Авфукова Л.С., Белова Т.П. Методы кислотного выщелачивания никельсодержащих руд. // *Успехи современного естествознания*. 2022. № 4. С. 80—85. DOI: [10.17513/use.37813](https://doi.org/10.17513/use.37813)
4. Кадиев Х.М., Висалиев М.Я., Зекель Л.А., Шпирт М.Я. Извлечение методом кислотного выщелачивания соединений Мо, V, Ni из продукта полукоксования остатка гидроконверсии гудрона. // *Химия твердого топлива*. 2018. № 6. С. 51—54. DOI: [10.1134/S0023117718060063](https://doi.org/10.1134/S0023117718060063)

**ЖИДКОФАЗНЫЙ ГИДРОКРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ОСТАТКА
ДИСТИЛЛЯЦИИ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНОГО ДИСУЛЬФИДА
МОЛИБДЕНА, ПРОМОТИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ ИЛИ КОБАЛЬТОМ**

Кубрин Н.А., Висалиев М.Я., Зекель Л.А., Кадиев Х.М.

**LIQUID-PHASE HYDROCRACKING OF VACUUM OIL DISTILLATION RESIDUE
IN THE PRESENCE OF DISPERSED MOLYBDENUM DISULFIDE
PROMOTED BY NICKEL OR COBALT**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: kubrin@ips.ac.ru

В современном нефтехимическом секторе значительно возрастает важность процессов переработки тяжелых типов нефтяного сырья (ТНС), таких как остатки дистиляции нефти, тяжелые нефти и природные битумы. Процесс получения моторных топлив из твердого нефтяного сырья затруднен из-за низкой термической стабильности высокомолекулярных компонентов, таких как смолы, асфальтены, полициклические ароматические углеводороды и соединения, содержащие гетероатомы [1—3].

В последние годы было найдено новое решение для переработки тяжелого нефтяного сырья в дистиллированные продукты, основанное на гидрокрекинге (гидроконверсии) с использованием суспензий наноразмерных (ультрадисперсных) частиц катализатора, равномерно распределённых в сырье, создающий максимальный контакт активных частиц катализатора с ингредиентами сырьевой смеси, способствует снижению коксообразования и дезактивации катализатора. Наибольшую эффективность в процессах гидрокрекинга ТНС проявляют суспензии сульфидов Мо, однако, сравнительно мало данных о влиянии металлов-промоторов на активность дисперсных молибден-сульфидных катализаторов гидрокрекинга ТНС. В ряде исследований при синтезе дисперсных катализаторов использовали маслорастворимые прекурсоры — органические комплексы Мо, Ni, Со [4].

Для получения суспензий, промотированных дисперсных молибден-сульфидных катализаторов, могут быть использованы более доступные прекурсоры на основе водорастворимых солей Мо, Ni и Со. В этом варианте синтеза катализатора водные растворы прекурсоров эмульгируют в сырье.

Для оценки влияния промотирования MoS_2 соединениями Ni и Со на состав и свойства получаемых продуктов гидрокрекинга ТНС проведены исследования на проточной пилотной установке, приведенная на рис. 1.

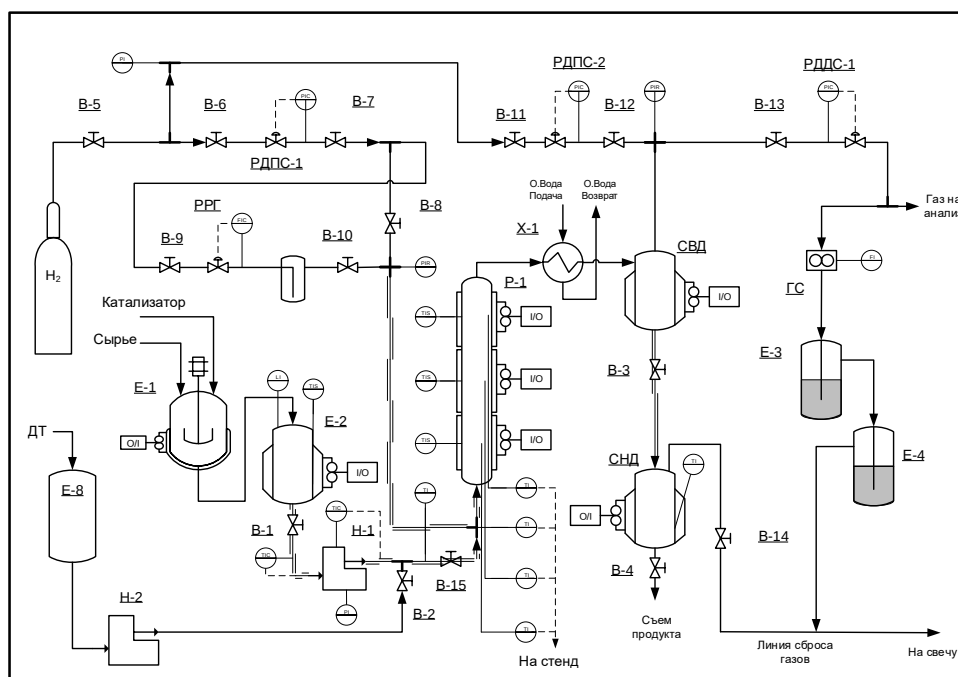


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема проточная пилотная установка.

В табл. 1 приведены свойства исследуемого сырья.

Таблица 1 Свойства исследуемого сырья (гудрон АО «ТАНЕКО»).

Параметр	Значение
Плотность, при 20 ⁰ С, кг/м ³	1003.4
Содержание серы, мас. %	3.3
Фракционный состав, мас. %:	
НК—180 ⁰ С	-
180—35 ⁰ С	-
350—500 ⁰ С	8.4
>500 ⁰ С	91.6
Парафино-нафтеновые углеводороды	12.8
Ароматические углеводороды	57.4
Смолы	25.6
Асфальтены	4.3
Содержание металлов, ppm:	
V	230
Ni	78

В качестве прекурсора катализатора использовали: парамolibдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ПМА) по ГОСТ 3765-78; нитрат никеля (марка «чистый для анализа», ГОСТ 4055-78); нитрат кобальта (марка «чистый», ГОСТ 4528-78-78). Для растворения прекурсора использовали дистиллированную воду (ГОСТ Р 58144-2018).

Эксперименты гидроконверсии проводили при температуре 430°C, давлении H_2 7 МПа, объёмной скорости сырья 1 ч⁻¹, соотношении H_2 :сырье = 1000 нл/л.

Содержание и атомное соотношение взятых соединений металлов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Содержание Mo, Ni и Co в сырьевой смеси.

Эксперимент №	1	2	3	4	5	6	6
Содержание в сырье, г/т:							
Mo	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Ni	0	223	445	890	0	0	0
Co	0	0	0	0	230	460	920
Атомное отношение Mo:Ni в частицах катализатора	-	1:0.25	1:0.5	1:1	-	-	-
Атомное отношение Mo:Co в частицах катализатора	-	-	-	-	1:0.25	1:0.5	1:1
Формы соединений введенных металлов по данным РФА НРТ, выделенного из гидрогенизатов	MoS ₂	MoS ₂ , Ni ₃ S ₂ , Ni ₃ S ₄			MoS ₂ , Co ₉ S ₈		

Согласно полученным данным, с ростом содержания никеля в составе НРТ уменьшается содержание графита и растет доля парафинов, наблюдается увеличение каталитической активности катализатора в реакциях гидрирования, что подтверждается снижением содержаний смол и асфальтенов, содержания серы в составе гидрогенизата и выхода кокса, увеличением содержания парафино-нафтеновых УВ (рис. 2—4).

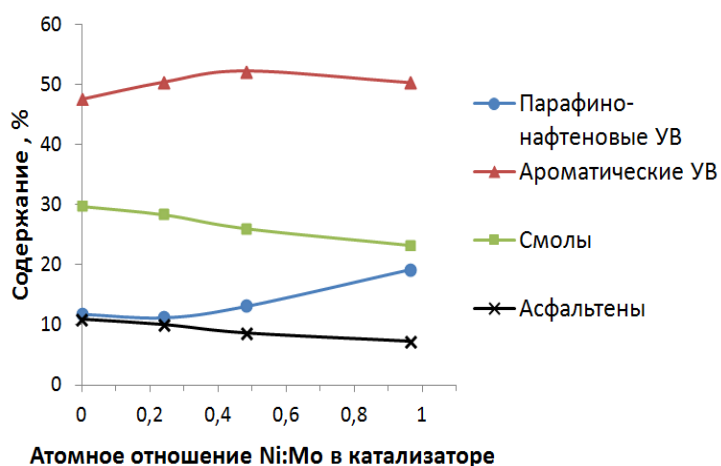


Рис. 2. Влияние соотношения Ni:Mo в катализаторе на содержание высокомолекулярных компонентов во фр. гидрогенизата > 500 °C

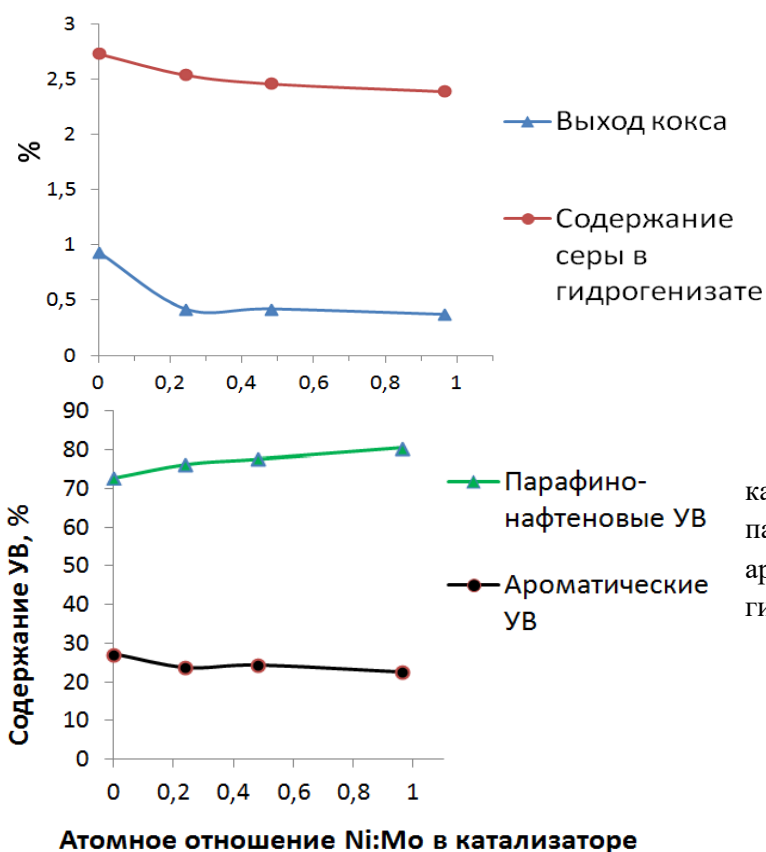


Рис. 4. Влияние соотношения Ni:Mo в катализаторе на содержание парафино-нафтенных и ароматических УВ во фракции гидрогенизата н.к. – 180 °С.

Промотирование катализатора кобальтом не приводит к увеличению активности катализатора в реакциях гидрирования. С увеличением содержания Со возрастает содержание смол и асфальтенов, снижается содержание парафино-нафтенных и ароматических УВ в гидрогенизате (рис. 5 и 6).

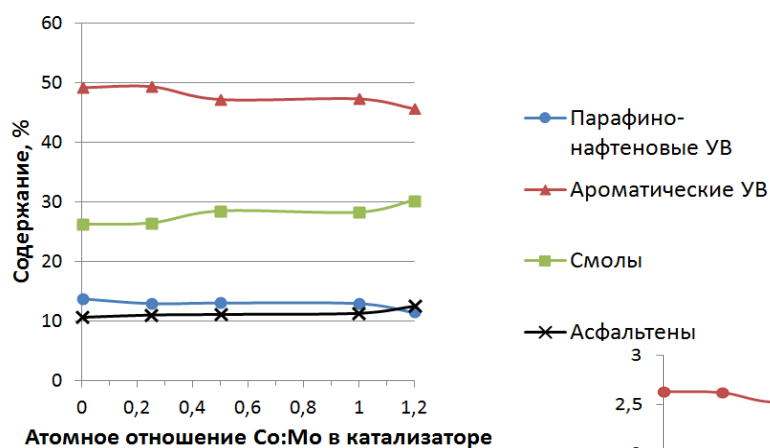
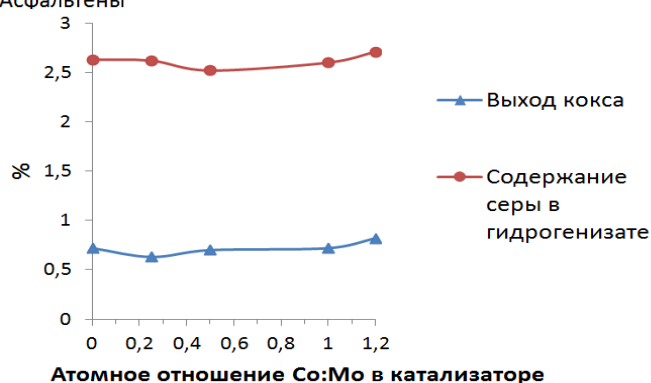


Рис. 6. Влияние соотношения Со:Мо в катализаторе на выход кокса и содержание серы в гидрогенизате



Представленные результаты экспериментов показали, что промотирование никелем дисперсного молибденового катализатора, синтезированного *in situ* из водорастворимого прекурсора, существенно улучшает гидрирующую активность суспензии MoS₂ в отношении высокомолекулярных компонентов гудрона (ароматических углеводородов, смол и асфальтенов), предотвращая формирование продуктов уплотнения — кокса. Увеличение количества кобальта при промотировании дисперсного катализатора кобальтом снижает активность MoS₂ в реакциях гидрирования и десульфуризации компонентов гудрона.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИИХС РАН, Тема №4.

Литература

1. Alshareef A.H. The asphaltenes: definition, properties, and reactions of model compounds // *Energy Fuels*. 2020. V. 34(1). P. 16—30. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.9b03291](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03291)
2. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50(2). С. 118—125 [Dmitriev D. E., Golovko A. K. Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils // *Petroleum Chemistry*. 2010. V. 50. P. 106—113. DOI: [10.1134/S0965544110020040](https://doi.org/10.1134/S0965544110020040)].
3. Tankov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Sharafutdinov I., Nikolova R., Veli A., Mitkova M., Yordanov D., Rudnev N., Stanulov K., Toteva V. Reactivity of heavy oils in catalytic and thermal cracking. part ii: sara fractions and heavy oils // *Oxidation Communications*. 2017. V. 40(3). P. 1191—1208.
4. Патент 2313392 (РФ).

**ОПТИМИЗАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ
ЖЕЛЕЗА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ВЯЗКОСТИ И ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ТЯЖЁЛОЙ НЕФТИ**

**Хамиева А.Н., Сувейд А.М., Аль-Мунтасер А.А., Аль Кайли А.М.,
Мухаматдинов И.И., Ситнов С.А., Джимасбе Р., Варфоломеев М.А.**

**OPTIMIZATION OF IRON-BASED CATALYST CONCENTRATION TO
REDUCE VISCOSITY AND INCREASE HEAVY OIL UPGRADING EFFICIENCY**

Казанский федеральный университет, Казань

E-mail: suwaidmuneer@gmail.com

В условиях истощения запасов ресурсов традиционных углеводородов добыча и переработка нетрадиционных ресурсов выступает актуальной задачей. Нетрадиционные ресурсы расположены в сложных геологических условиях и требуют применения новых нетривиальных методов разведки, добычи, переработки и транспортировки [1, 2]. К ним относят газ газовых гидратов, угольные пласты, сланцевые отложения, высоковязкую нефть, извлечённую из битуминозных песков, нефть сланцевых отложений и низкопроницаемых пород.

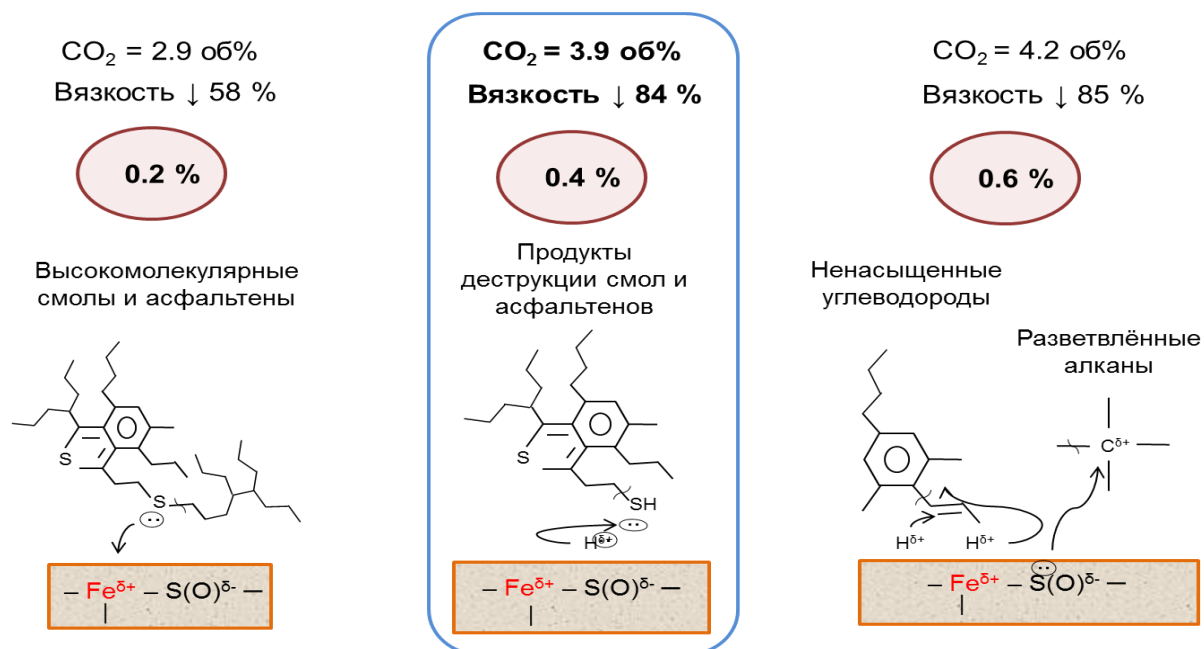
Существует множество способов добычи высоковязких нефтей, среди которых широко распространены термогазовый метод [3], внутрипластовое горение [4] и другие. Однако процессы внутрипластового горения часто развиваются неконтролируемо и непредсказуемо [5]. Каталитический акватермолиз (внутриподземное облагораживание), при котором происходит разложение тяжелых компонентов нефти под воздействием закачиваемого нагретого пара при высокой температуре и высоком давлении в присутствии катализаторов, может необратимо снизить вязкость тяжелой сырой нефти с очень высокой эффективностью [6].

В данной работе было изучено влияние концентрации (от 0.2 до 0.6 мас.%) водорастворимого Fe-содержащего катализатора ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) на механизм химических реакций и соответствующие трансформации свойств при акватермолизе сверхтяжелой нефти месторождения Бока-де-Харуко (Куба) при температуре 300°C в течение 24 ч [7].

В условиях акватермолиза водорастворимый катализатор $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ подвергается трансформации через промежуточную стадию образования гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в оксид Fe_2O_3 , который в результате частичного восстановления образует оксид Fe_3O_4 . При гидротермальной обработке в результате реакции оксидов железа с H_2S , продукта гидродесульфуризации тяжёлых молекул нефти, образуются FeS и FeS_2 , которые становятся каталитической системой в процессах облагораживания тяжёлой нефти.

Некаталитическая обработка и концентрация прекурсора катализатора 0.2% (по массе металла) снижают вязкость нефти более чем на 48—50% по сравнению с исходной

вследствие термического распада крупных молекул смол и асфальтенов с получением более легких углеводородов. Увеличение концентрации прекурсора катализатора до 0.4 % приводит к снижению вязкости до более чем 80% по тому же механизму. Повышение концентрации катализатора до 0.6% сопровождается минимальным дополнительным воздействием на конверсию легких углеводородов, как показано на рис. 1.



3

Рис. 1. Схема влияния концентрации Fe-содержащего катализатора на процесс превращения молекул нефти в результате акватермолиза при 300 °С в течение 24 ч.

В случае некаталитического и каталитического акватермолиза (0.2 и 0.4%) наблюдается увеличение содержания высокомолекулярных (>C₁₆) *n*-алканов и замещенных ди- и триароматических углеводородов. При более высокой концентрации прекурсора катализатора (0.6%), вероятно, происходит интенсификация процессов вторичного превращения углеводородов, включающих разрыв C—C связей, о чем свидетельствует рост содержания фенантреновых УВ и C₁₀-C₁₅ *n*-алканов.

Таким образом, оптимальная концентрация Fe(NO₃)₃ в качестве предшественника катализатора облагораживания тяжелой нефти при 300 °С в течение 24 ч в диапазоне 0.2—0.6% по металлу составляет 0.4%, что обусловлено его максимальным влиянием на снижение вязкости вследствие конверсии лёгких углеводородов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-30023-II, <https://rscf.ru/project/21-73-30023/>.

Литература

1. Jia C., Zheng M., Zhang Y. Some key issues on the unconventional petroleum systems // *Petroleum Research*. 2016. V. 1. P. 113—122. DOI: [10.1016/S2096-2495\(17\)30036-4](https://doi.org/10.1016/S2096-2495(17)30036-4)
2. Soeder D.J., Borglum S.J. Unconventional tight oil and shale gas resources // *Shale Gas: Environmental and Radiological Aspects*. 2019. V. 1. P. 31. DOI: [10.1016/B978-0-12-815397-0.00003-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815397-0.00003-3)
3. Khalilnezhad A., Rezvani H., Abdi A., Riazi M. Hybrid thermal chemical EOR methods // *Thermal Methods*. 2023. V. 4. P. 269—314. DOI: [10.1016/B978-0-12-821933-1.00003-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821933-1.00003-3)
4. Terry R.E. Enhanced Oil Recovery // *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. 2003. P. 503—518. DOI: [10.1016/B0-12-227410-5/00868-1](https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00868-1)
5. Li C., Huang W., Zhou C., Chen Y. Advances on the transition-metal based catalysts for aquathermolysis upgrading of heavy crude oil // *Fuel*. 2019. V. 257. ID 115779. DOI: [10.1016/j.fuel.2019.115779](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115779)
6. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. Application of nanotechnology for heavy oil upgrading: Catalytic steam gasification/cracking of asphaltenes // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25(4). P. 1566—1570. DOI: [10.1021/ef2001772](https://doi.org/10.1021/ef2001772)
7. Khamieva A.N., Suwaid M.A., Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Al-Qaili A.M., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Djimasbe R., Zinnatullin A.L., Vagizov F.G., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Antonenko D.A., Solovyov A.V., Sansiev G.V., Dubrovin K.A., Simakov Y.O. Thermal conversion of high-sulfur crude oil: optimizing fe-based catalyst concentration for viscosity reduction and upgrading efficiency // *Energy & Fuels*. 2025. V. 39(3). P. 3735. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.4c04833](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04833)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОВМЕСТНОГО КРЕКИНГА ГУДРОНА И ОТХОДОВ ПОЛИМЕРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Тыщенко В.А., Докучаев И.С., Селянин А.Л., Ажищева О.С., Максимов Н.М.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COMBINED CRACKING OF VACUUM RESIDUES AND POLYMER INDUSTRY WASTE

Самарский государственный технический университет, Самара

E-mail: vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

Нефть, являясь одним из самых востребованных видов сырья в химической промышленности, принадлежит к числу невозобновляемых ресурсов. Ежегодно повышается спрос на продукты нефтеперерабатывающей промышленности, вследствие чего возрастают темпы нефтедобычи. Лёгкие нефти, наиболее пригодные для выделения светлых нефтепродуктов, оказываются в дефиците. Возникает необходимость в разработке способов углубленной переработки тяжёлой нефти и тяжёлых нефтяных остатков [1, 2].

Переработка данных видов сырья и выделение из них большего количества светлых нефтепродуктов представляет собой трудозатратный процесс, для осуществления которого необходимы экономически выгодные решения. Одним из таких решений может выступить совместный крекинг гудрона вместе с отходами полимерной промышленности.

Объёмы переработки пластиковых отходов непрерывно растут, однако, более 27% из них утилизируется и не находит применения. Из этого следует, что полимеры вторичной переработки образуют большую сырьевую базу, которая может быть использована в различных отраслях промышленности. В химической промышленности уже есть опыт применения полимеров вторичной переработки. В процессе пиролиза высокомолекулярные соединения превращаются в соединения с более короткими углеродными цепочками. Получаемое пиролизное масло может быть использовано в качестве заменителя тяжёлого мазута или подвергнуто дальнейшей переработке. Подобное использование вторичных полиолефинов, которые не могут быть экономично переработаны при механической переработке, позволяет предотвратить их сжигание с образованием опасных веществ — диоксидов и фуранов [3].

Таким образом, вторичные полимеры являются доступным сырьевым ресурсом, переработка которого связана не только с экономически выгодным использованием отработанных продуктов, но и с решением экологического вопроса, основанного на загрязняющей окружающую среду утилизации отходов производства.

В данной работе рассмотрен способ совместного термокаталитического крекинга гудрона вместе с добавкой вторичных полимеров, таких как: вторичный полипропилен, вторичный полиэтилен высокого давления и вторичный бутилкаучук. Процесс проводился в присутствии отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки, который используется в процессе для повышения эффективности реакций переноса водорода.

В данном процессе полимеры выступают в качестве доноров водорода в реакционной смеси. Их присутствие предотвращает образование продуктов уплотнения, увеличивая выход светлых нефтепродуктов. Была проведена серия экспериментов с добавкой полимеров различной природы. Эксперименты проводились в автоклаве при температуре 460°C и атмосферном давлении. В реактор загружался гудрон в количестве 270 г вместе с полимерной добавкой в необходимой концентрации (за исключением эксперимента с термическим крекингом) а также 0.27 г катализатора (0.1 мас.% на гудрон) в виде фракции с размером частиц 0.5—1.0 мм. Проводилась вакуумная разгонка полученного катализата с выделением фр. н.к.—180°C, фр. 180—350°C и фр. 350—к.к. По результатам расчетов сводился общий материальный баланс процесса.

В табл. 1 приведён сравнительный материальный баланс серии экспериментов по совместному крекингу гудрона с полимерами вторичной переработки в количестве 2.5% масс. на реакционную смесь в присутствии отработанного катализатора гидроочистки, а также термического крекинга гудрона при температуре 460°C в отсутствии катализатора и полимеров.

Таблица 1. Сравнительный материальный баланс серии экспериментов по оценке влияния различных образцов полимеров (460°C; 0.1 МПа; фр. 0.5—1.0 мм; 0.1 мас.% катализатора)

Статья баланса	Выход, % масс.			
	ТК	ПВД (2.5 мас.%)	ПП (2.5 мас.%)	БК (2.5 мас.%)
Приход:				
Сырье	100.0	100.0	100.0	100.0
Расход:				
Газ	1.0	0.7	0.5	0.7
фр. нк–180 °С	12.9	12.5	13.6	14.0
фр. 180–350 °С	21.9	22.9	22.0	19.3
фр. 350–кк	27.2	34.2	28.2	28.5
Кокс + потери	37.0	29.7	35.7	37.5
Итого:	100.0	100.0	100.0	100.0
Выход светлых, % масс.	34.8	35.4	35.6	33.3
Прирост светлых, % масс.	–	+0.6	+0.8	–1.5
Снижение выхода кокса, % масс.	–	–7.3	–1.3	+0.5

По данным табл. 1 можно сделать вывод о значительно меньшей эффективности снижения коксообразования при добавлении в систему полипропилена (снижение на 1.3 мас.% относительно термического крекинга), относительно добавки полиэтилена высокого давления (снижение на 7.3 мас.% относительно термического крекинга). При добавлении бутилкаучука ингибирование реакций уплотнения не наблюдается. Выход светлых фракций увеличивается относительно термического крекинга при добавлении вторичного полиэтилена высокого давления и полипропилена на 0.6 мас.% и 0.8 мас.%, соответственно.

Физико–химические свойства фракций н.к.—180°С и 180—350°С свидетельствуют о необходимости дальнейшей переработки во вторичных гидрогенизационных процессах для возможности вовлечения в процессы компаундирования товарных топлив.

Результаты исследований показали эффективность совместной переработки гудрона с образцами полимеров в присутствии регенерированного катализатора гидроочистки. При использовании вторичного полипропилена и вторичного ПВД наблюдается повышение выхода светлых фракций и снижение выхода кокса.

Таким образом, предлагаемый способ переработки гудрона позволяет получать большие количества светлых нефтепродуктов, чем при термическом крекинге. При использовании вторичного ПВД значительно снижается выход кокса, что приводит как к повышению выхода светлых фракций, так и к увеличению образования фракции 350—к.к., обладающую потенциалом для дальнейшей переработки. Параллельно с интенсификацией процесса переработки тяжелых нефтяных остатков можно отметить экологическую значимость проекта. Использование отработанного катализатора гидроочистки позволяет снизить процент катализаторов, утилизируемых на полигонах, а применение отходов полимерной промышленности предотвращает загрязнение окружающей среды посредством выброса большого количества продуктов вторичной переработки на свалки.

Литература

1. Kim S.-H., Kim K.-D., Lee H., Lee Y.-K.. Beneficial roles of H–donors as diluent and H-shuttle for asphaltenes in catalytic upgrading of vacuum residue // *Chemical Engineering Journal*. 2017. V. 314. P. 1—10. DOI: [10.1016/j.cej.2016.12.119](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.119)
2. K. Klavers and L. Atkins. «Global Heavy Crude Oil Outlook to 2030» in 20th World Petroleum Congress, 2011: World Petroleum Congress.
3. Anna M., Marlena O., Krzysztof B. Current Trends in Waste Plastics' Liquefaction into Fuel Fraction: A Review // Łukasiewicz Research Network—Automotive Industry Institute, Jagiellońska. 2022.

ПОСТ-МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В УСЛОВИЯХ МЕХАНОСИНТЕЗА

Зырянов Г.В.^{1,2}, Аль-Самарайи И.Ш.А^{1,3}, Алтоби А.М.К.^{1,4}, Чарушин В.Н.^{1,2}

POST-MODIFICATION OF POLYVINYL CHLORIDE UNDER MECHANOSYNTHESIS CONDITIONS

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург

E-mail: g.v.zyrianov@urfu.ru

²Институт органического синтеза им И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

³ Университет технологии – Ирак, Багдад, Ирак

⁴Университет Шумера, Ди-кар, Ирак

Поливинилхлорид (ПВХ) по объемам мирового производства/потребления уверенно занимает третье место после полиэтилена и полипропилена. Ввиду широкой распространённости острой проблемой становится утилизация ПВХ.

Так, ПВХ может быть использован в качестве топлива, образуя при полном сгорании простейшие соединения: вода, углекислый газ, хлороводород, однако, всегда существует риск неполного сгорания ПВХ с образованием угарного газа и токсичных хлорорганические соединений, включая диоксины [1, 2]. Более предпочтительным является пиролиз ПВХ [3, 4], в том числе в присутствии оксидов металлов (для элиминирования соединений хлора) [5].

Еще одним подходом к утилизации ПВХ является его дегидрохлорирование в присутствии сильных оснований в растворе или, что более предпочтительно, в условиях механосинтеза с образованием поливиниленов с различной степенью остаточного хлорирования с возможностью их последующего термолиза с образованием пористых углеродных материалов [6, 7].

Нами разработан еще один подход по утилизации ПВХ посредством его химической пост-модификации действием (гет)ароматических тиолов и натриевых и калиевых солей азагетероциклов в условиях шарового измельчения в планетарной мельнице при 500 об/мин в течении 0.5—4 ч (рис.1). В результате были получены линейки (гет)арил(тио)-замещенных производных ПВХ со степенью замещения до 30%.

Полученные материалы были охарактеризованы набором физико-химических методов, включая ГПХ, в последнем случае наблюдалось изменение молекулярного веса полимеров в зависимости от природы нуклеофильного агента.

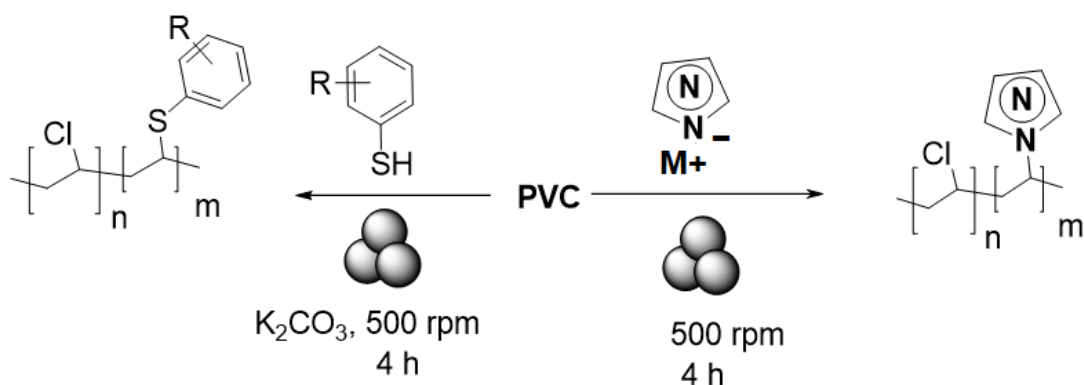


Рис. 1. Схема исследования модификации ПВХ фрагментами S-нуклеофилов и N-нуклеофилов в условиях механосинтеза.

На основе арилтио-замещенных ПВХ были сконструированы ультрафильтрационные мембраны для установки водоочистки (УФ-установка) (рис. 2-3), для которой была изучена применимость для очистки сточных вод автомоек.

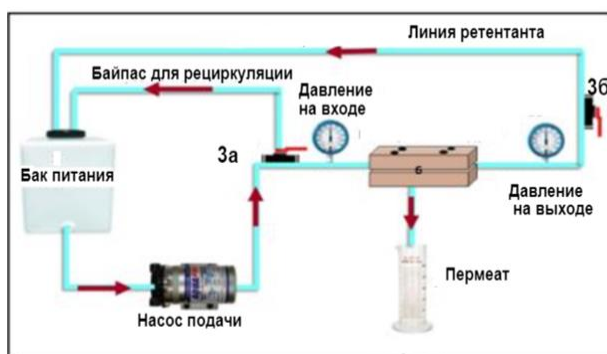


Рис. 2. Принципиальная схема УФ-установки

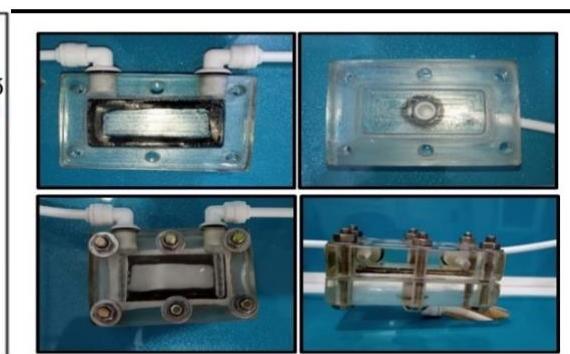


Рис. 3. Мембранный модуль установки

Было показано, что в УФ-мембранах на основе ПВХ, модифицированного фрагментами тиофенолов, имеет место уплотнение структуры, снижение пористости и размера пор. Для таких УФ-мембран наблюдалось повышение степени очистки сточных вод автомоек от взвешенных веществ.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 25-73-30016).

Литература

1. Beychok M.R. A data base of dioxin and furan emissions from municipal refuse incinerators// *Atmospheric Environment*. 1987. V. 21. P. 29—36. DOI: [10.1016/0004-6981\(87\)90267-8](https://doi.org/10.1016/0004-6981(87)90267-8)

2. Wagner J. Green A. Correlation of chlorinated organic compound emissions from incineration with chlorinated organic input // *Chemosphere*. 1993. V. 26. P. 2039—2054. DOI: [10.1016/0045-6535\(93\)90030-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(93)90030-9)
3. Zevenhoven R., Axelsen E.O., Hupa M.M. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC // *Fuel*, 2002.Vol. 81. P. 507—510. DOI: [10.1016/S0016-2361\(01\)00168-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00168-5)
4. Miskolczi N., Bartha L., Angyal A. Pyrolysis of polyvinyl chloride (PVC)-containing mixed plastic wastes for recovery of hydrocarbons // *Energy Fuels*. 2009. V. 23(5). P. 2743—2749. DOI: [10.1021/ef8011245](https://doi.org/10.1021/ef8011245)
5. Ali L., Kuttiyathil M.S., Mousa H.A., Teoh W.Y., Altarawneh M. Conversion of PVC wastes to fuel-based chemicals via thermal recycling with Zn mono-, Bi-, and tri- metal oxides // *Journal of Hazardous Materials. Advances*. 2025. P. 100717. DOI: [10.1016/j.hazadv.2025.100717](https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100717)
6. Кряжев Ю.Г., Аникеева И.В., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Тренихин М.В. Возможности регулирования текстурных параметров пористых углеродных материалов, получаемых щелочным дегидрохлорированием поливинилхлорида с последующей термообработкой образующихся поливиниленов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021. Т.57. С. 444—448. DOI: [10.31857/S0044185621040136](https://doi.org/10.31857/S0044185621040136)
7. Kryazhev Y.G., Anikeeva I.V., Trenikhin M.V., Gulyaeva T.I., Malnikov V.P., Likholobov V.A., Belskaya O.B. Porous carbon-carbon composite materials obtained by alkaline dehydrochlorination of polyvinyl chloride // *Materials*. 2022. V.15. P. 7636. DOI: [10.3390/ma15217636](https://doi.org/10.3390/ma15217636)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА
РАСТВОРИТЕЛЯ–ДОНОРА ВОДОРОДА НА РЕЗУЛЬТАТЫ КРЕКИНГА
ГУДРОНА**

**Максимов Н.М., Докучаев И.С., Шарипова Э.Т., Селянин А.Л., Тыщенко В.А.
INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF FRACTIONAL COMPOSITION OF
HYDROGEN DONOR SOLVENT ON THE RESULTS OF VACUUM RESIDUE
CRACKING**

Самарский государственный технический университет, Самара

E-mail: maximovnm@mail.ru

Основная задача нефтеперерабатывающей отрасли — создание методов переработки тяжелой нефти и нефтяных остатков с максимальной эффективностью [1]. Одним из перспективных направлений является крекинг в присутствии доноров водорода, позволяющий увеличить выход светлых нефтепродуктов.

В рамках исследуемого процесса крекинга гудрона предлагается заменить газообразный водород в системе на его альтернативный источник в виде промышленной нефтяной фракции гидрированного легкого газойля каталитического крекинга. Гидрированные фракции способны снабжать систему водородом, главное направление действия которого — стабилизация радикалов предшественников кокса [2]. Обнаружено, что атомарный водород, образующийся *in situ* из жидких доноров водорода в системе более активен, чем молекулярный газообразный водород, что подчеркивает перспективность предложенного подхода к переработке нефтяных остатков [3].

Образцы растворителя были подготовлены гидрированием и фракционированием легкого газойля каталитического крекинга. Гидрирование выполнялось при давлении 3.0 МПа, температуре 340°C и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ на образце алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки.

Предложенный эксперимент предусматривает использование в качестве катализатора процесса регенерированного отработанного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки, который способствует протеканию реакций переноса водорода в системе [4]. Данный вариант использования отработанного катализатора гидроочистки может быть экономически более выгодным относительно нецелесообразного варианта по захоронению отработанных катализаторов на полигонах. Таким образом, также решается проблема утилизации отработанных катализаторов гидроочистки, которые относятся к 3 классу опасности.

Анализ химического состава образца катализатора был проведен с использованием рентгенофлуоресцентного анализатора Shimadzu EDX800HS по предварительно построенным калибровочным зависимостям в соответствии с методикой

ASTMD-4249: содержание CoO составило 4.21 мас.%, содержание MoO₃ — 24.95 мас.%. Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на порозиметре Quantochrome Autosorb-1 были определены: удельная площадь поверхности образца катализатора (196.6 м²/г), удельный объем пор (0.49 см³/г), а также эффективный диаметр пор (9.13 нм). Кислотность образца катализатора определена методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД) с помощью прибора TPDRO 1100 (Thermo Scientific), она составила 802 NH₃/г.

Эксперименты по крекингу гудрона в присутствии растворителя-донора водорода проведены в условиях автоклава. В реактор загружался гудрон в количестве 270 г и, при необходимости, образец донора водорода в количестве 5 мас.% на сырьё процесса, а также 0.27 г катализатора (0.1 мас.% на гудрон) в виде фракции с размером частиц 0.5—1.0 мм. Производился нагрев и выдержка сырьевой смеси в течение 30 мин при 460°C. Разгонкой катализата по ГОСТ 2177-99 получены следующие фракции: фр. н.к.—180°C, фр. 180—350°C и фр. 350—к.к.

В табл. 1 представлен сравнительный материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния фракционного состава растворителя-донора водорода на результаты крекинга гудрона.

Выход кокса при использовании всех образцов растворителя значительно ниже, относительно термического крекинга и сопоставим с вариантом крекинга в присутствии газообразного водорода.

Сравнение результатов процесса с использованием легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) и гидрированного ЛГКК (ГИД ЛГКК) показывает больший выход светлых фракций (прирост в 0.4 мас.%) при варианте с использованием образца, подготовленного гидрооблагораживанием. Также можно наблюдать более эффективное снижение коксообразования (8.0 мас.% относительно термического процесса). Отличие эффективности по выходу светлых фракций и снижению коксообразования объясняется различными физико-химическими свойствами исследуемых растворителей и различным содержанием водорода в данных фракциях. Результаты исследования показали, что наибольший прирост светлых фракций относительно термического процесса (2.4 мас.%) достигается при использовании ГИД ЛГКК (фр. 220—260°C), что также сопровождается снижением выхода кокса на 10.7 мас.%. Сделан вывод о целесообразности использования образцов растворителей с дополнительной подготовкой в виде насыщения водородом.

Таблица 1. Материальный баланс серии экспериментов по исследованию влияния фракционного состава растворителя (460°C; 0.1 МПа; фр. 0.5—1.0 мм; 0.1 мас.% катализатора).

Статья баланса	Выход, % масс.					
	ТК	ЛГКК	ГИД ЛГКК (фр. 150— 350°C) 5 мас.%	ГИД ЛГКК (фр. 180— 220°C) 5 мас.%	ГИД ЛГКК (фр. 220— 260°C) 5 мас.%	ГИД ЛГКК (фр. 260— 350 °C) 5 мас.%
Приход:						
Сырье	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Расход:						
Газ	0.9	1.2	1.4	1.4	1.4	1.5
фр. нк–180 °C	12.4	13.3	13.3	15.0	14.1	13.7
фр. 180–350 °C	20.8	20.1	20.5	20.4	21.5	19.7
фр. 350–кк	25.3	32.0	32.3	33.8	33.2	31.3
Кокс + потери	40.5	33.4	32.5	29.4	29.8	33.8
Итого:	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Выход светлых, мас.%	33.2	33.4	33.8	35.4	35.6	33.4
Прирост светлых, мас.%	–	+0.2	+0.4	+2.2	+2.4	+0.2
Снижение выхода кокса, мас.%	–	–7.1	–8.0	–11.1	–10.7	–6.7

Предложенный вариант использования растворителей-доноров водорода в процессе крекинга тяжелых нефтяных остатков способен повысить выход ценных светлых нефтепродуктов, а также снизить выход кокса.

Литература

1. Chen Z., Wang Y., Wu J., Wang B., Jiang T., Yu J., Yang H., Zhao S., Shi Q., Xu Ch. Composition of sulfur species in deasphalted oils and their molecular-level transformation during the hydrotreating process // *Fuel*. 2022. V. 328. DOI: [10.1016/j.fuel.2022.125335](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125335)
2. Fang D., Wang G., Sheng Q., Ge S., Gao Ch., Gao J. Preparation of hydrogen donor solvent for asphaltenes efficient liquid-phase conversion via heavy cycle oil selective hydrogenation // *Fuel*. 2019. V. 257. DOI: [10.1016/j.fuel.2019.115886](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115886)
3. Cheng J., Liu Y.H., Que G.H., Lou Y. Hydrocracking of Gudao residual oil with dispersed catalysts using supercritical water-syngas as a hydrogen source. Part II: the comparison of residue hydrocracking in different hydrogen sources // *Petroleum Science and Technology*. 2006. V. 24 (11). P. 1339—1346. DOI: [10.1081/Lft-200056751](https://doi.org/10.1081/Lft-200056751)
4. Borisov I.M., Nagiev R.S., Badikova A.D., Sakhibgareyev S.R., Sultanova M.R. Kinetics of catalytic hydrodesulfidation of dibenzothiophene // *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N3. P. 54—61. DOI: [10.6060/rcj.2024683.9](https://doi.org/10.6060/rcj.2024683.9)

СЕКЦИЯ V.

ХИМИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И

ПРИСАДОК

СОДЕРЖАНИЕ

У-V-1	650
У-V-2	653
У-V-3	657
У-V-4	661
С-V-1	665
С-V-2	669
С-V-3	671
С-V-4	673
С-V-5	676

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА УРЕАТНЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

Кочубеев А.А., Лядов А.С.

THE EFFECT OF THERMAL AND UV RADIATIONS ON THE PROPERTIES OF UREA GREASES

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: a.kochubeev@ips.ac.ru

В процессе эксплуатации пластичные смазки подвергаются воздействию внешних факторов, приводящих к снижению их смазывающей способности, и, как следствие, к износу трущихся поверхностей [1]. Установление причин происходящих изменений позволяет разрабатывать подходы для получения смазочных материалов с увеличенным ресурсом эксплуатации. При работе механизмов смазочные материалы часто подвергаются тепловым воздействиям, а в случае открытых узлов трения естественное УФ-излучение может оказывать значительное влияние на свойства смазок [2].

Длительное действие высоких температур может приводить к разрушению загустителя (например, при дегидратации мыльных или деструкции комплексных загустителей), ускоренному окислению базового масла с образованием шламов и смол, снижение коллоидной стабильности, а также потере адгезионных свойств и увеличению испаряемости. При УФ-облучении пластичных смазок могут происходить деградация загустителя, приводящая к потере консистенции смазки, окисление базового масла с образованием кислых компонентов, которые могут ухудшать смазывающие свойства, разрушение присадок, изменение цвета и текстуры (смазка может темнеть, становиться более твердой или, наоборот, разжижаться).

В работе впервые проведено комплексное исследование влияния термического воздействия и УФ-излучения на свойства уреатных пластичных смазок в условиях, приближенных к реальным.

Изучено влияние термических нагрузок на ключевые эксплуатационные характеристики синтетических уреатных пластичных смазок [3]. В ходе работы изучена динамика изменения следующих параметров: термостабильность (температура каплепадения), структурно-механические свойства (предел прочности), коллоидная стабильность и трибологические характеристики. Смазки подвергались как кратковременному нагреву с градиентным повышением температуры от 20°C до 220°C, так и длительной выдержке при 140°C в течение 100 ч (рис. 1). В процессе термического воздействия контролировали кислотное число смазок и их окислительную стабильность.

Применение метода ИК-спектроскопии позволило идентифицировать процессы незначительной термоокислительной деструкции уреатного загустителя, происходящие при продолжительном тепловом воздействии. Полученные данные демонстрируют четкую корреляцию между температурными режимами и изменением функциональных свойств исследуемых смазочных материалов.

Изучено реологическое поведение уреатных смазок при повышенных температурах. Показано, что исследуемые смазки проявляют вязкоупругие свойства как при комнатной, так и при повышенной температурах. При увеличении температуры модуль упругости смазки хоть и несколько снижается, но качественно поведение смазки остается неизменным, т.е. структура геля из частиц загустителя сохраняется, и смазка не теряет своих реологических свойств.

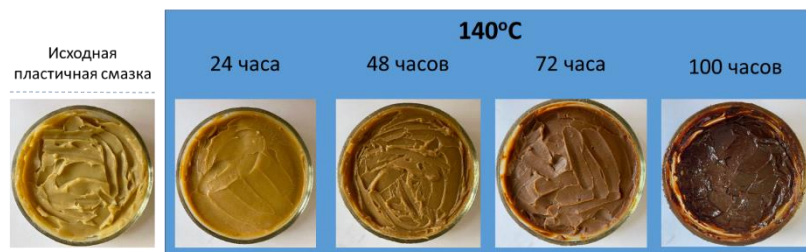


Рис. 1. Изменение внешнего вида уреатной пластичной смазки при длительном термическом воздействии (температура 140°C).

Впервые исследовано влияние длительного ультрафиолетового (УФ) облучения на свойства уреатных пластичных смазок (рисунок 2). Для этого образцы смазок подвергали УФ-старению в световой камере GT-7035-EUAB, которая позволяет имитировать солнечное излучение и повышенную температуру.

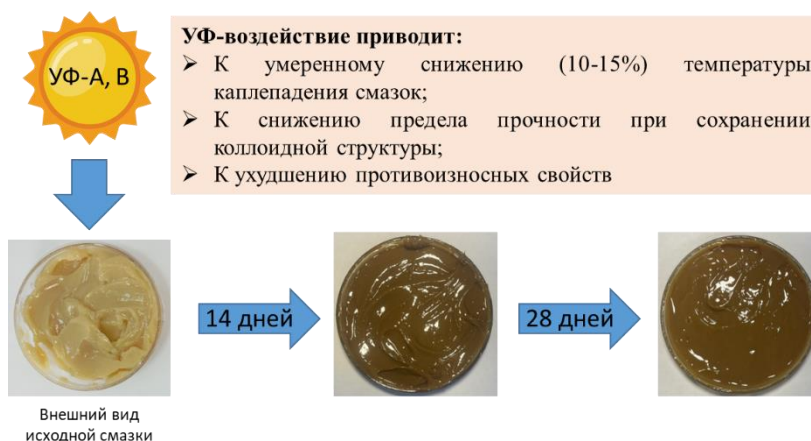


Рис. 2. УФ-старение уреатных пластичных смазок.

Установлено, что УФ-воздействие приводит к значительному ухудшению их структурно-механических характеристик. Так для смазок на основе минеральных масел

уже через 14 дней экспозиции в климатической камере (энергетическая освещенность $22.9 \pm 0,1$ Вт/м², температура 60°C) предел прочности снижается более чем в 2 раза, а предел прочности уреатной смазки, полученной на основе синтетических масел изменяется в меньшей степени (предел прочности снижается не более чем на 10%). Показано, что деградация свойств обусловлена накоплением кислых компонентов, образующихся под действием УФ-излучения, при этом химическая структура уреатного загустителя остается неизменной. В тоже время накопление кислых продуктов приводит к росту несущей способности смазок, однако сопровождается умеренным ухудшением противоизносных свойств. Дополнительно было исследовано влияние добавление кислоты к исследуемым смазкам, которое приводило к потере структурно-механической прочности смазочных материалов.

Таким образом было доказано, что деградация уреатных смазок при термическом и УФ-воздействиях в первую очередь связана с накоплением кислых компонентов и данный факт следует учитывать при создании композиций смазочных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Литература

1. Osara J.A., Bryant M.D. Thermodynamics of grease degradation // *Tribology International*. 2019. V. 137. P. 433—445. DOI: [10.1016/j.triboint.2019.05.020](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.05.020)
2. Cann P.M., Doner J.P., Webster M.N., Wikstrom V. Grease Degradation in Rolling Element Bearings // *Tribology Transactions*. 2001. V. 44(3). P. 399—404. DOI: [10.1080/10402000108982473](https://doi.org/10.1080/10402000108982473)
3. Lyadov A.S., Maksimova Yu.M., Ilyin S.O., Gorbacheva S.N., Parenago O.P, Antonov S.V. Specific Features of Plastic Lubricants Based on Poly- α -olefi n Oils with Ureate Thickeners of Various Structures // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2018. V. 91(11). P. 1733—1739. DOI: [10.1134/S1070427218011014](https://doi.org/10.1134/S1070427218011014)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ОГНЕСТОЙКИХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ПОЛНЫХ СМЕШАННЫХ ФОСФАТОВ ФЕНОЛА И 4-*ТРЕТ*-БУТИЛФЕНОЛА

Карчевская О.Г., Корнеева Г.А., Крон Т.Е., Носков Ю.Г.

PREPARATION AND PROPERTIES OF FLAME-RESISTANT OILS BASED ON FULL MIXED PHOSPHATES OF PHENOL AND 4-*TERT*-BUTYLPHENOL

ООО «Объединённый центр исследований и разработок» (ООО «РН-ЦИР»),
Москва

E-mail: KarchevskayaOG@rdc.rosneft.ru

Огнестойкие масла (ОМ) на основе триарилфосфатов (ТАФ) применяются на энергетических объектах, где возгорание связано с серьёзными экономическими последствиями. Такие ОМ разработаны и производились в СССР, но сейчас в РФ используются только импортные продукты, а сырьевая и производственная базы отсутствуют. По типу арильных заместителей зарубежные масла делятся на две основные группы — ксиленольные и *трет*-бутилированные. Ксиленольные масла обладают хорошими эксплуатационными свойствами, но в связи с возросшими требованиями токсикологической безопасности и дефицитом природных ксиленолов за рубежом осуществляется переход к *трет*-бутилированным маслам (рис. 1). Однако опыт применения таких масел на отечественном оборудовании отсутствует, а некоторые их свойства не соответствуют нормативно-технической документации РФ (НТД РФ). Также серьёзной проблемой является значительный объём накопившихся отработанных ксиленольных масел с высокой степенью деградации. В компании ПАО «НК «Роснефть» разработан новый способ получения ОМ на основе полных смешанных фосфатов фенола и 4-*трет*-бутилфенола (*t*-BP) [1,2,3] с требуемыми физико-химическими характеристиками и предложен эффективный способ регенерации [4,5] отработанных масел для их возврата в эксплуатацию.

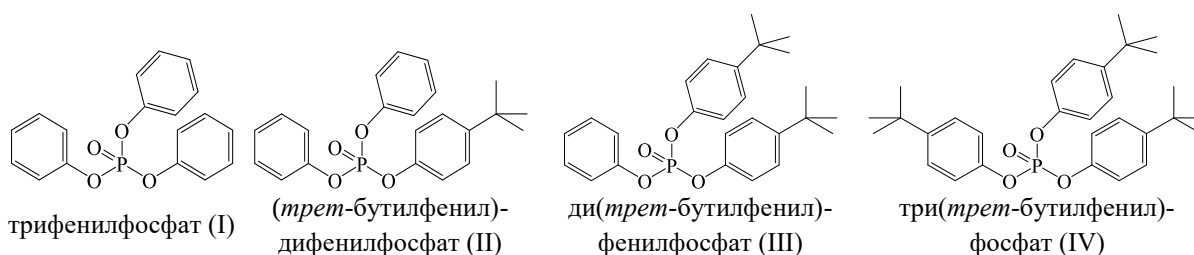


Рис. 1. Компоненты *трет*-бутилированных огнестойких масел.

В основе классического способа получения *трет*-бутилированных ОМ лежит фосфорилирование смеси фенола и *t*-BP оксихлоридом фосфора (вещество 1^{го} класса опасности). В разработанных нами методах в качестве источника фосфора используется менее токсичная и более доступная ортофосфорная кислота, а также производящиеся в РФ синтетические фенолы [2, 3]. Наиболее эффективный метод заключается в

фосфорилировании фенола фосфорной кислотой с получением трифенилфосфата I с последующей переэтерификацией I 4-*трет*-бутилфенолом [3]. Ключевой стадией является стадия переэтерификации, определяющая соотношение основных компонентов *трет*-бутилированных ОМ — эфиров II и III, от которого зависят вязкостно-температурные и другие эксплуатационные свойства. Установлено, что оптимальное массовое отношение II/III находится в диапазоне 4.6—7.3 (масс.). Для реакции переэтерификации найдены константы равновесия и получено математическое описание, позволяющие путём варьирования загрузок исходных реагентов осознанно управлять составом реакционной смеси и получать ОМ с прогнозируемыми характеристиками [1].

Одними из основных эксплуатационных свойств ОМ являются гидролитическая устойчивость и время деаэрации. Для исследования этих свойств эфиры II, III и IV выделены с высокой степенью чистоты и охарактеризованы. Все индивидуальные составляющие *трет*-бутилированных ОМ при комнатной температуре оказались твёрдыми веществами, в то время как ранее в литературе эфиры II и III описаны как вязкие жидкости. Однако, при смешении этих компонентов образуются жидкие смеси с температурой застывания -17°C и ниже.

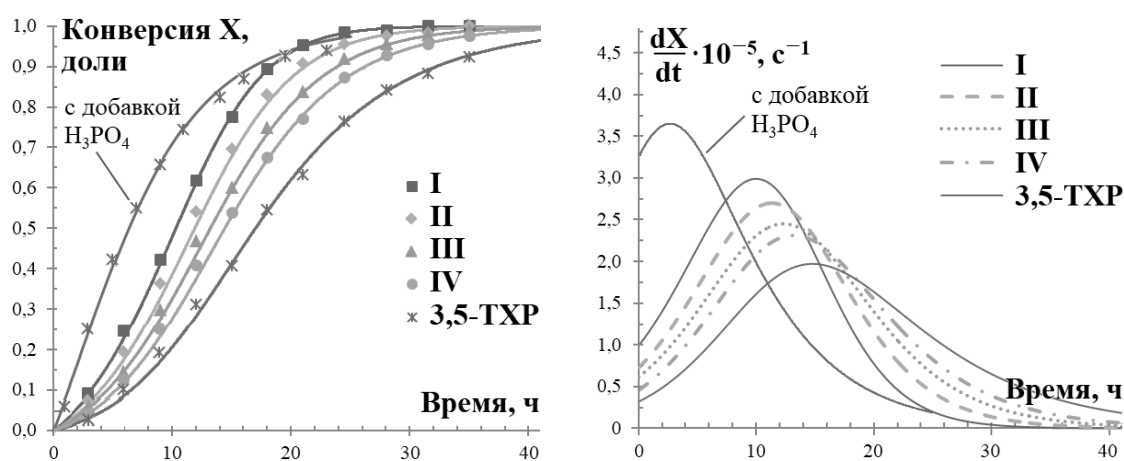
Гидролитическая устойчивость ОМ определяет длительность эксплуатации. Для сравнения относительной склонности к гидролизу при температурах 100 и 220—280 $^{\circ}\text{C}$ был проведён совместный гидролиз эфиров I—IV и три(3,5-ксиленил)фосфата (3,5-ТХР), считающегося наиболее предпочтительный компонентом ксиленольных масел. По кинетическим данным установлено, что гидролиз протекает по двум параллельным маршрутам: некаталитическому и автокаталитическому. Это подтверждает S-образный характер кинетических кривых, соответствующая экстремальная зависимость скорости реакции и ускорение процесса при введении кислоты (рис. 2). Подобрана кинетическая модель (1), количественно описывающая эксперимент:

$$\frac{dX_i}{dt} = k_{1i} (1 - X_i) + k_{2i} (1 - X_i) ([\text{H}_3\text{PO}_4]_0 + \sum_{i=1}^n C_{i,0} X_i) \quad (1)$$

где $[\text{H}_3\text{PO}_4]_0$ — начальная концентрация кислоты в случае её добавления, моль/л; $C_{i,0}$ и X_i — начальная концентрация (моль/л) и конверсия (доли) i -го триарилфосфата.

Показано, что скорость гидролиза снижается с увеличением числа алкильных заместителей в ряду $\text{I} > \text{II} > \text{III} > \text{IV} > 3,5\text{-ТХР}$. При температуре 100 $^{\circ}\text{C}$ константы скорости гидролиза эфиров II и III в 2-3 раза выше, чем у 3,5-ТХР, тогда как у I выше

уже в 5 раз. Поэтому содержание эфира I, как компонента наиболее подверженного гидролизу, в *трет*-бутилированном масле должно быть минимизировано. Также была оценена склонность к гидролизу коммерческих ксиленольных масел. Она определяется составом арильных заместителей и может быть выше, чем у триксиленилфосфата сравнения. Поэтому стабильность *трет*-бутилированных масел с минимальным содержанием эфира I и ксиленольных масел можно считать сопоставимой.



Растворитель диглим, $[H_2O]$ 6,7М, 220 °С, внутренний стандарт – *n*-ксилол; точки – эксперимент, линии – расчёт по кинетической модели (1)

Рис. 2. Кинетические кривые гидролиза триарилфосфатов.

Время деаэрации свежих ОМ согласно действующей НТД РФ не должно превышать 120 с, чему не удовлетворяют зарубежные коммерческих *трет*-бутилированные масла. Для выяснения причин были проведены детальные исследования времени деаэрации индивидуальных эфиров (рис. 1) и их модельных смесей. Двухкомпонентные смеси на основе эфира II характеризуются линейными зависимостями от содержания второго компонента. Влияние эфира I минимально, и его рассмотрение применительно к реальным ОМ следует исключить, а вклад эфира IV оказался наиболее значительным, и его содержание для обеспечения приемлемого времени деаэрации необходимо снижать. Для трёхкомпонентной системы эфиров II, III и IV подобрана эмпирическая модель (2), описывающая зависимость времени деаэрации от состава:

$$t_d = 97,2[IV] + 6,2[IV][III] - 0,25[IV][III]^2 + 15,7[III] - 158, \quad (2)$$

где $[III], [IV]$ — концентрации в мас.%, а $[II] = 100\% - [III] - [IV]$.

В результате проведённых испытаний показана принципиальная возможность получения *трет*-бутилированных масел со временем деаэрации менее 120 с, что ранее для данного типа ОМ считалось недостижимым. Выполненные исследования позволили

конкретизировать стратегию получения *трет*-бутилированных масел, полностью соответствующих НТД РФ. Разработанное масло не только сопоставимо с коммерческим образцом, но и превосходит его по ряду показателей.

В результате длительной эксплуатации происходит деградация ТАФ. Для контроля изменений разработан метод расшифровки арильных заместителей, включающий щелочной гидролиз и последующий газохроматографический анализ. Суть метода заключается в резком сокращении количества анализируемых компонентов. Количество индивидуальных ТАФ в реальных ксиленольных ОМ может превышать 500, а в результате обработки число возможных фенолов становится менее 30, из которых не более 6 ксиленолов.

Разработана собственная методика регенерации отработанных огнестойких масел [4, 5], заключающаяся в нейтрализации кислых примесей с переводом их в нелетучее состояние и последующей дистилляции нейтрализованного масла. В лабораторных условиях методика отработана как на искусственно состаренном *трет*-бутилированном, так и на отработанном ксиленольном маслах. В условиях химического предприятия была проведена опытно-промышленная апробация процесса регенерации ксиленольного масла, эксплуатируемого на одной из крупных ГРЭС, с выпуском партии продукта в количестве нескольких десятков т. Показана принципиальная возможность достичь качества свежих масел. Состав арильных заместителей при регенерации не меняется и в целом соответствует свежим ОМ. Следовательно, продукт регенерации может соответствовать свежему маслу как по физико-химическим характеристикам, так и по составу. С конца 2023 года масло, полученное в результате опытно-промышленной регенерации в количестве 65 т, залито в маслосистему турбоагрегата и находится в эксплуатации по настоящее время.

Литература

1. Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А. Получение огнестойких жидкостей на основе смешанных три(фенил-, *пара*-*трет*-бутилфенил)фосфатов реакцией переэтерификации трифенилфосфата *пара*-*трет*-бутилфенолом // *ЖПХ*. 2020. Т. 93(8). С. 1181—1187. DOI: [10.31857/S0044461820080149](https://doi.org/10.31857/S0044461820080149)
2. Патент 2670105C1 (РФ).
3. Патент 2672360 (РФ).
4. Карчевская О.Г., Крон Т.Е., Корнеева Г.А. Регенерация отработанных огнестойких масел на основе триарилфосфатов // *ХТТМ*. 2022. №5(633). С. 37—41.
5. Патент 2750729C1 (РФ).

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА 2-ЭТИЛГЕКСАНОАТА ДИЦИРКОНИЛА

Сотников А.В.^{1,2}, Савостьянов А.П.²

THE EFFECT OF THE RATIO OF REAGENTS ON THE SYNTHESIS OF DIZIRCONYL 2-ETHYLHEXANOATE

¹ООО «Химпоставщик-Дон», г. Аксай, Россия

²Южно-Российский Государственный Политехнический Университет (НПИ),
Новочеркасск

E-mail: a_stk@list.ru

Масла на основе полиальфаолефинов в настоящее время являются одним из основных типов применяемых в промышленности синтетических базовых масел. Они широко востребованы благодаря своей высокой термоокислительной стабильности, низкой температуре застывания, высокому индексу вязкости. Такие масла, а также альфаолефины для их производства, получают с использованием ряда каталитических систем, среди которых важное место занимают различные карбоксилаты циркония [1,2]. Ранее была показана возможность синтеза таких масел посредством окислительной олигомеризации децена-1, либо содержащей олефины фракции продуктов синтеза Фишера-Тропша с использованием в качестве катализатора 2-этилгексаноата дицирконила (далее 2-ЭГДЦ) [3, 4].

Синтез 2-ЭГДЦ в виде раствора в органическом растворителе ведут в две стадии. На первой происходит взаимодействие соли цирконила (например, хлорида) с солью угольной кислоты (например, карбонатом натрия) в водном растворе с образованием соли дицирконила. На второй стадии проводят обменную реакцию между полученной солью дицирконила и 2-этилгексаноатом натрия с последующей экстракцией 2-ЭГДЦ уайт-спиритом. Для получения однородного стабильного продукта с высокой конверсией по цирконию важно соблюдать оптимальные параметры его проведения.

Первая стадия синтеза может быть описана следующим уравнением реакции:



Однако, в работе [5] показано, что при наличии избытка карбонат-иона в реакционной массе может происходить продолжение конденсации оксихлорида цирконила через кислородные мостики с образованием три-, тетра- и т.д. производных:



2-этилгексаноаты таких олигомерных производных, которые могут образоваться на второй стадии синтеза, обладают ограниченной растворимостью в углеводородных растворителях, поэтому их присутствие в реакционной массе нежелательно. Для определения мольного соотношения, которое позволяет избежать

образования олигомерных производных, при этом получив максимальную степень превращения иона цирконила в ион дицирконила, был проведен ряд синтезов хлорида дицирконила с различными соотношениями хлорида цирконила и карбоната натрия – от стехиометрического 1.0/0.5 до 20% недостатка карбоната натрия 1.0/0.4. Далее полученные растворы подвергли обменной реакции с избытком 2-этилгексаноата натрия с последующей экстракцией целевого продукта уайт-спиритом. Также в реакционной массе присутствовала свободная 2-этилгексановая кислота (далее 2-ЭГК) для подавления гидролиза готового продукта. Полученные растворы 2-ЭГДЦ в уайт-спирите оценивали визуально. Растворы, полученные после взаимодействия от 0.40 до 0.44 молей карбоната натрия с 1.0 молем хлорида цирконила, были визуально прозрачными, в них не выпадал осадок при хранении. Растворы, полученные после взаимодействия от 0,46 до 0,50 молей карбоната натрия с 1,0 молем хлорида цирконила, были мутными и образовывали осадок в течение 14 суток хранения.

Для оценки количества требуемого для подавления гидролиза готового продукта свободной 2-ЭГК, был проведен ряд синтезов (обменных реакций раствора хлорида дицирконила с 2-этилгексаноатом натрия) с соотношением цирконий/едкий натр/2-ЭГК от 1.0/1.0/1.0 до 1.0/1.0/1.1. По результатам синтезов оценивали прозрачность маточного раствора после экстракции 2-ЭГДЦ уайт-спиритом. Помутнение маточного раствора свидетельствует о наличии в нем гидроксида циркония, образующегося в результате гидролиза целевого продукта. Затем маточник подкисляли соляной кислотой для растворения гидроксида циркония и методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии оценивали в нем массовую долю циркония. Выяснили, что для эффективного подавления гидролиза готового продукта достаточно 4% избытка свободной 2-ЭГК. Однако мольное соотношение цирконий/едкий натр/2-ЭГК 1.0/1.0/1.04 не позволяет избежать потерь металла с маточником. Даже при полном подавлении гидролиза концентрация циркония в маточнике оставалась на уровне 2.2%.

Причиной неполного извлечения циркония из маточного раствора служит то, что в предыдущих синтезах использован хлорид дицирконила, полученный из хлорида цирконила с использованием нестехиометрического количества карбоната натрия. То есть хлорид цирконила перешел в хлорид дицирконила не полностью. Учитывая, что фактическое соотношение цирконий/карбонат натрия было 1.00/0.44 при стехиометрическом 1.00/0.50, можно рассчитать, что для полного извлечения циркония из такого раствора теоретически необходимо 1.12 моль 2-этилгексаноата натрия. Для выяснения оптимального количества 2-этилгексаноата натрия, обеспечивающего

минимизацию потерь циркония на стадии обменной реакции, был проведен еще один ряд синтезов. Во всех случаях 2-ЭГК брали в избытке 4% для подавления гидролиза. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Степень конверсии циркония из хлорида цирконила в 2-ЭГДЦ с различными мольными избытками щелочи и 2-ЭГК.

№	Соотношение, моль			Степень конверсии Zr, %	Массовая доля Zr в маточном растворе, %
	Zr	NaOH	2-ЭГК		
1	1.00	1.12	1.17	92.5	0.80
2	1.00	1.16	1.21	95.5	0.40
3	1.00	1.20	1.25	98.7	0.10
4	1.00	1.24	1.29	99.1	0.05
5	1.00	1.28	1.33	99.3	0.05

Полученные результаты свидетельствуют, что оптимальным мольным соотношением Zr/NaOH/2-ЭГК является 1.00/1.20/1.25. Дальнейшее увеличение количества щелочи и 2-ЭГК не ведет к значительному росту конверсии металла и экономически не оправдано.

Таким образом, по результатам проведенной работы определено, что для получения каталитически активного 2-ЭГДЦ в виде стабильного раствора в уайт-спирите с минимальными потерями по металлу необходимо на первой стадии синтеза соблюдать мольное соотношение хлорид цирконила/карбонат натрия 1.00/0.44, на второй стадии соотношение цирконий/едкий натр/2-ЭГК 1.00/1.20/1.25.

Литература

1. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д., Кулиев Б.В., Алиева Р.В., Калбалиева Э.С., Багирова Ш.Р., Мамедова Р.З. Полицентровая природа катализаторов олигомеризации этилена на основе карбоксилатов цирконила // *Нефтехимия*. 2007. Т. 47(3). С. 196—203.
2. Гаджиева-Этаи К.Ш., Ханметов А.А., Хамиев М.Д., Багирова Ш.Р., Сеидова Х.Г., Ибрагимова М.Д., Алиева Р.В. Олигомеризация этилена в линейные α -олефины в присутствии комплексных каталитических систем на основе карбоксилатов циркония // *Катализ в промышленности*. 2021. Т. 21(4). С. 238—246.
3. Катария Я.В., Клушин В.А., Кашпарова В.П., Сотников А.В., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Зубков И.Н. Окислительная олигомеризация синтетической фракции углеводородов синтеза Фишера-Тропша // *Катализ в промышленности*. 2025. N. 25(1). С. 66—73.
4. Катария Я.В., Кашпарова В.П., Клушин В.А., Сотников А.В., Лавренев С.А., Савостьянов А.П., Зубков И.Н. Окислительная олигомеризация децена-1 с использованием в качестве инициатора октоата циркония // *Технология легкой промышленности*. 2024. Т. 4. С. 22—24.

5. Сотников А. В., Клушин В. А., Савостьянов А. П., Салиев А. Н. Механизм реакции образования ионов дицирконила в водной среде в присутствии карбонат-ионов // *Известия СПбГИ (ТУ)*. 2024. №71(97).

**СИНТЕЗ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ
ЭФИРОВ НЕОПЕНТИЛГЛИКОЛЯ И ЖИРНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
Чичева Д.С., Красных Е.Л., Глазко И.Л., Соколов А.Б., Сафронов С.П.
SYNTHESIS OF LUBRICANTS BASED ON ESTERS OF NEOPENTYL
GLYCOL AND FATTY CARBOXYLIC ACIDS**

Самарский государственный технический университет, Самара

E-mail: dasha00529@gmail.com

Одним из приоритетных направлений экономического и социального развития России, как современного и развивающегося государства, является создание современной системы воздушного сообщения. Это требует безотлагательных решений по созданию эффективной авиационной инфраструктуры, включающей систему обеспечения высококачественными горюче-смазочными материалами, в том числе техническими жидкостями, отвечающими требованиям современной авиационной техники [1]. Развитие авиатехники неразрывно связано с совершенствованием авиационных газотурбинных двигателей (ГТД), что сопровождается ростом температуры и давления газа в двигателе и повышением уровня рабочих температур смазочных масел. Рабочие температуры масла в современных отечественных ГТД достигают 200°C—240°C.

В настоящее время остро поставлен вопрос о замещении ввозимых в Россию дорогостоящих импортных базовых масел 2 и 3 групп, а также отечественном производстве масел 4 и 5 группы, которое в стране сильно ограничено [1]. Так, компанией ПАО «Роснефть» поставлена задача обеспечить производство отечественных масел с высокой добавленной стоимостью.

Актуальность выбранной темы заключается в том, что в мировой практике производства смазочных материалов, в том числе моторных и трансформаторных масел, все чаще стали использовать эфиры неополиолов (неопентилгликоля, триметилпропана, пентаэритрита) и жирных карбоновых кислот, которые могут относиться к маслам V группы. В данной работе в качестве неополиола выбран неопентилгликоль (НПГ, 2,2-диметил-1,3-пропандиол) (рис. 1).

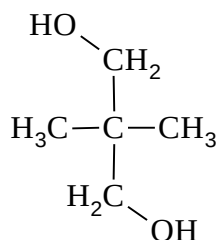


Рис. 1. Структурная формула неопентилгликоля.

Благодаря особенностям строения — наличию в молекуле четвертичного атома углерода, неопентилгликоль и его производные обладают повышенной термостойкостью, атмосферостойкостью, стойкостью к действию кислот и окисляющих агентов [2].

Важным и актуальным является использование доступного сырья для получения неопентилгликоля - природного газа. При этом, в России производство неопентилгликоля и его сложных эфиров не осуществляется, однако для освоения современных процессов оксосинтеза и их усовершенствования у России есть все предпосылки, что позволит организовать отечественное производство экологически чистых смазочных материалов, а также снизить количество сжигаемого природного газа.

Поэтому создание отечественной технологии производств смазочных масел V группы на основе сложные эфиров неопентилгликоля является задачей практически значимой. Кроме того, сложные эфиры неопентилгликоля имеют 4 класс опасности и являются экологически безопасными и чистыми продуктами. Помимо этого, сложные эфиры НПГ являются могут являться пластификаторами в производстве полимерной продукции.

НПГ — двухатомный спирт, реакция этерификации с его участием является равновесной и протекает последовательно через образование моноэфира, заканчивая образованием диэфира (рис. 2).

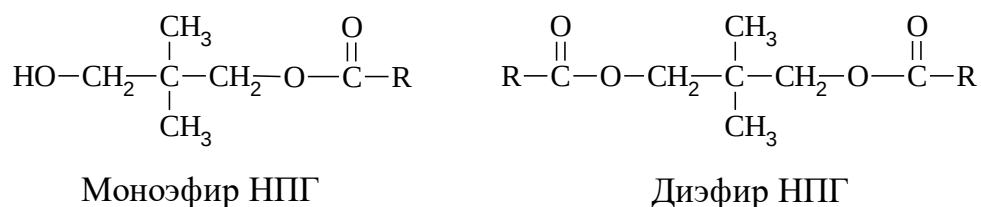


Рис. 2. Сложные эфиры НПГ.

Для разработки технологии получения смазочных материалов на основе сложных эфиров неопентилгликоля исследовали реакцию этерификации неопентилгликоля следующими жирными карбоновыми кислотами: каприловая (C₈), каприновая (C₁₀) и лауриновая (C₁₂) кислоты. Этерификацию вели при мольном соотношении НПГ/ кислота, равном 1/1.5 моль/моль в течении 8 ч. Синтез сложных эфиров и кинетические испытания осуществляли в среде растворителя — *n*-декана с отгоном реакционной воды без использования катализатора для исключения смолообразования и ухудшения цветостабильности реакционной массы. Избыток непрореагировавшей кислоты и растворителя удаляли из реакционной массы путём

разгонки под вакуумом в среде азота при остаточном давлении 7—9 мм.рт.ст. Анализ реакционных проб проводили методом ГЖХ.

На рис. 3 представлены кинетические кривые расхода НПГ и накопления моно- и диэфиров НПГ на примере этерификации каприловой кислотой (C_8).

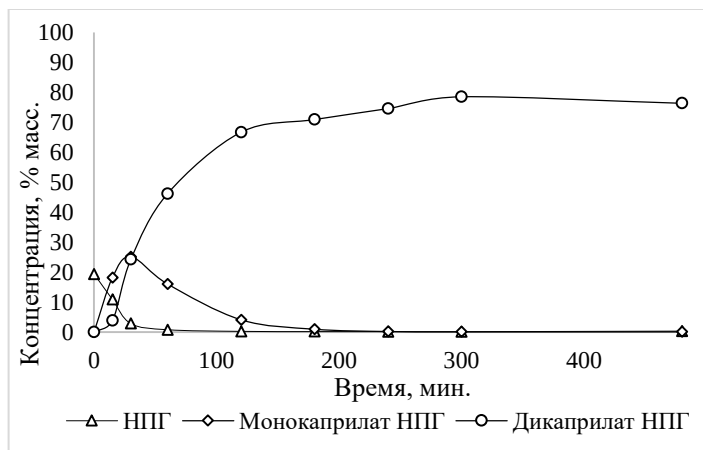


Рис. 3. Кинетические кривые расхода НПГ и накопления моно- и дикаприлата НПГ

Из рис. 3 видно, что этерификация НПГ протекает последовательно, через образование моноэфира. При этом, вторая стадия получения сложных эфиров является лимитирующей во всем процессе. Так, максимальное накопление диэфиров НПГ достигается через: 5 ч для системы с каприловой кислотой (C_8), 7 ч — с каприновой кислотой (C_{10}), 12 ч — с лауриновой кислотой (C_{12}). На рис. 4 представлена зависимость концентрации диэфиров НПГ и используемых в работе жирных карбоновых кислот от времени.

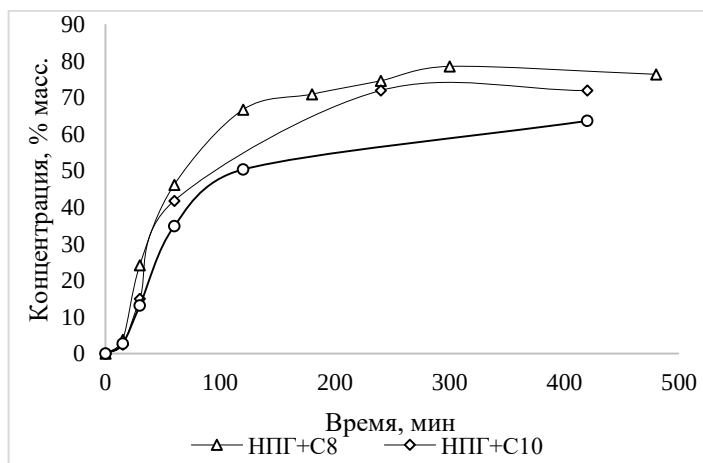


Рис. 4. График накопления диэфиров НПГ.

Из рис. 4 видно, что максимальное время накопления диэфира НПГ характерно для системы с использованием лауриновой кислоты (C_{12}) — кислоты с самой длинной

(из используемых кислот) углеводородной цепью. Разница времени образования сложных диэфиров НППГ может быть обусловлена изменением реакционной способности карбоновых кислот с увеличением длины углеродной цепи, что создает пространственные препятствия для взаимодействия за счет экранирования активных центров молекулами спирта [3].

Для полученных сложных эфиров были определены температура застывания и кинематическая вязкость при 40°C и 100°C, а также рассчитан индекс вязкости (ИВ) согласно ASTM D314 (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства полученных диэфиров НППГ и жирных кислот.

Соединение	Кинематическая вязкость, мм ² /с		ИВ	Т _{застывания} , °C
	при 40°C	при 100°C		
Дикаприлат НППГ (НППГ+C ₈)	7.04	2.21	126	-41.7
Дикапринат НППГ (НППГ+C ₁₀)	10.35	3.04	164	-15.83
Дилаурат НППГ(НППГ+C ₁₂)	15.05	3.84	155	2.05

Литература

1. Колыбельский Д.С. дисс. Канд.хим. наук «Разработка состава взрывопожаробезопасной гидравлической жидкости для авиационной техники».
2. Красных Е.Л., Лукина О.Д., Емельянов В.В., Портнова С.В. Давления насыщенных паров и энтальпии испарения сложных диэфиров неопентилгликоля и линейных кислот C₂-C₆ // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95(10). С 1458—1463. DOI: [10.31857/S0044453721100137](https://doi.org/10.31857/S0044453721100137)
3. Sun, L., Zhu, L., Xue, W., & Zeng, Z. Kinetics of *p*-toluene-sulfonic acid catalyzed direct esterification of pentaerythritol with acrylic acid for pentaerythritol diacrylate production // *Chemical Engineering Communications*. 2019. V. 207(3). P. 331–338. DOI: [10.1080/00986445.2019.1592750](https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1592750)

**ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИИ СОПОЛИМЕРА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА
ВЯЗКОСТНО-МОДИФИЦИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА АКРИЛАТНЫХ ПРИСАДОК**

Игумнова Я.А., Краснова Е.Д.

**THE EFFECT OF THE COPOLYMER COMPOSITION AND SYNTHESIS CONDITIONS
ON THE VISCOSITY-MODIFYING PROPERTIES OF ACRYLATE ADDITIVES**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва

E-mail: igumnowajana@yandex.ru

Вязкостные присадки являются важнейшим компонентом современных смазочных материалов, обеспечивающим стабильность их эксплуатационных характеристик в широком диапазоне температур. Среди разнообразия вязкостных присадок особое место занимают полиметакрилаты, отличающиеся высокой эффективностью и универсальностью применения [1].

Акрилатные присадки представляют собой полимерные модификаторы вязкости, получаемые на основе алкилметакрилатов. Их ключевой особенностью является гибкость молекулярной структуры, которая позволяет адаптироваться к изменяющимся температурным условиям, обеспечивая оптимальные реологические свойства смазочных материалов.

В данной работе проводится исследование влияния композиционного состава акрилатных присадок на вязкостные характеристики базового масла VHVI-4. В качестве модифицирующих компонентов используются мономеры 2-этилгексилметакрилата (2EHMA) и метилметакрилата (ММА), которые при полимеризации образуют сополимеры с вязкостно-модифицирующими свойствами, структуры мономеров приведены на рис. 1.

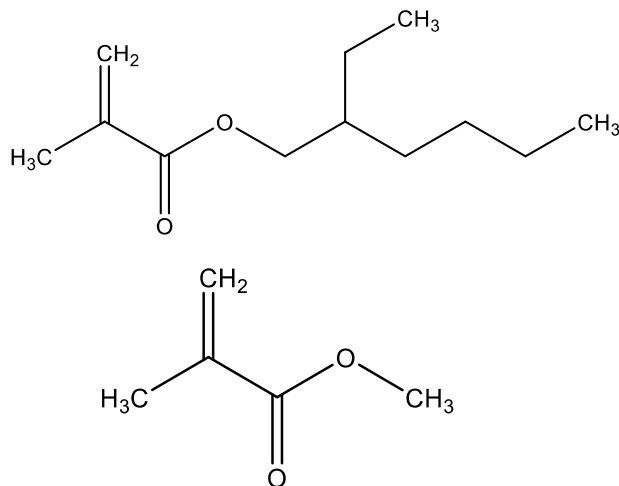


Рис. 1. Структура молекул 2-этилгексилметакрилата и метилметакрилата.

2-Этилгексилметакрилат отличается наличием разветвленного алкильного радикала, который улучшает низкотемпературные характеристики масла. Метилметакрилат, напротив, имеет короткий метильный заместитель, что способствует образованию более жесткой полимерной цепи, что обеспечивает устойчивость к деструкции при повышенных температурах.

Методика синтеза полимеров включает несколько последовательных стадий. Процесс начинается с удаления растворенных газов из реакционной системы, что достигается вакуумированием системы. Затем в инертной атмосфере осуществляется подача азота и реакционную массу постепенно нагревают до заданной температуры (65°C в тетрагидрофуране и 80°C в толуоле). При достижении необходимых условий проводится закалка инициатора полимеризации — азобисизобутиронитрила (AIBN), который вводится в виде раствора в минимальном количестве используемого растворителя. Синтез длится 4 ч, после чего систему охлаждают в потоке азота. Полученный полимерный раствор затем осаждают в охлажденном этаноле, обеспечивая эффективное выделение целевого продукта. Завершающим этапом является вакуумная отгонка остаточных летучих компонентов при контролируемом температурном режиме [2, 3].

Таблица 1. Зависимость вязкостей 5 % растворов полимеров в VHVI-4 от количества инициатора и добавляемого MMA, синтезируемых в растворе ТГФ.

	Состав образца	40°C	100°C	ИВ
0.1 мас.% AIBN	2ЕНМА	26.655	5.270	134
	2ЕНМА+5%MMA	33.938	7.556	200
	2ЕНМА+10%MMA	33.629	7.641	207
0.5 мас.% AIBN	2ЕНМА	24.038	5.329	165
	2ЕНМА+5%MMA	27.047	5.332	134
	2ЕНМА+10%MMA	27.863	5.389	131

При иницировании реакции 0.1 мас.% AIBN наблюдается улучшение вязкостных характеристик с увеличением доли MMA в полимере. Кинематическая вязкость при 40°C и 100°C возрастает, при этом индекс вязкости увеличивается с 134 до 200—207. Этот эффект объясняется появлением жестких участков в полимерной цепи благодаря метильным группам MMA, что снижает её склонность к свёртыванию при повышении температуры.

Однако при увеличении концентрации AIBN до 0.5 мас.% введение MMA не приводит к ожидаемому росту индекса вязкости, вероятно из-за конкуренции реакций передачи цепи радикальной полимеризации и образования более коротких макромолекул. Стоит отметить, что повышение содержания MMA в сополимере свыше 10 мас.% нецелесообразно, поскольку приводит к ухудшению растворимости системы.

Для полноты израсходования инициатора (температура разложение половины молекулы AIBN 80°C) реакция была проведена в растворе толуола, зависимость вязкостей полученных образцов приведена в табл. 2 [4].

Таблица 2. Зависимость вязкостей 5% растворов полимеров в VHVI-4 от количества инициатора и добавляемого ММА, синтезируемых в растворе толуола.

	Состав образца	40°C	100°C	ИБ
0.1 мас.% AIBN	2ЕНМА	50.239	11.907	242
	2ЕНМА+5%ММА	33.828	7.855	215
	2ЕНМА+10%ММА	32.614	7.454	207
0.5 мас.% AIBN	2ЕНМА	24.742	5.678	182
	2ЕНМА+5%ММА	31.508	7.386	213
	2ЕНМА+10%ММА	39.156	9.947	254

Проведенные исследования демонстрируют заметное влияние природы растворителя на характеристики получаемых сополимеров. При использовании 0.1 мас.% инициатора AIBN поли-2-ЕНМА демонстрирует наилучшие вязкостные характеристики с индексом вязкости 242, что, вероятно, связано с тем, что образовался высокомолекулярный полимер с небольшим молекулярно-массовым распределением, хорошо и полно растворимый в масле. Тогда как введение ММА приводит к постепенному снижению вязкостей, что противоречит предыдущим результатам, полученным в тетрагидрофуране, и может быть связано с особенностями сольватации полимерных цепей в толуольной среде.

В случае 0.5 мас.% инициатора система демонстрирует иную зависимость: введение 5 мас.% ММА приводит к заметному росту вязкости и индекса вязкости (ИБ=213) по сравнению с поли-2-ЕНМА (ИБ=182), а дальнейшее увеличение содержания ММА до 10% вызывает дополнительное улучшение характеристик (ИБ=254).

На основании анализа этих данных было принято решение дополнительно исследовать систему с добавлением 10% ММА и увеличить концентрацию инициатора до 1 мас.%, полученные данные показаны в табл. 3.

Таблица 3. Зависимость вязкостей 5% растворов полимеров в VHVI-4 при 1 мас.% инициатора, синтезируемых в растворе ТГФ/толуол.

1 % масс. AIBN	Состав образца	40°C	100°C	ИБ
	2ЕНМА+10%ММА в ТГФ	23.189	4.721	124
	2ЕНМА+10%ММА в толуоле	27.349	5.998	175

Показательно, что при 1% AIBN разница между растворителями становится более выраженной, чем при меньших концентрациях (0.1—0.5 мас.%).

Полученные результаты показывают, что толуол является более предпочтительной средой для синтеза акрилатных сополимеров, обеспечивающей

лучший баланс вязкостных характеристик. Результаты подчеркивают, что конечные свойства присадки определяются комплексным взаимодействием природы растворителя, температуры реакции (связанной с растворителем) и активности инициатора, влияющих на молекулярную массу и структуру образующихся макромолекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Проект FSZE-2024-0004.

Литература

1. Дорогочинская В.А., Данилов А.М., Тонконогов Б.П. Присадки к топливам и смазочным материалам / Москва: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. — 290 с.
2. Siwan G.Q., Mohammed A.H. Synthesis and characterization of multifunctional polymer additives for lubricating oils based on 2-ethylhexyl acrylate and N-isopropylmethacrylamide // *Polimery*. 2024. V. 69(4). P. 229—235. DOI: [10.14314/polimery.2024.4.3](https://doi.org/10.14314/polimery.2024.4.3)
3. Czech Z., Agnieszka K., Raganska P., Antosik A. Thermal stability and degradation of selected poly (alkyl methacrylates) used in the polymer industry // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. V. 119. P. 1157—1161. DOI: [10.1007/s10973-014-4290-5](https://doi.org/10.1007/s10973-014-4290-5)
4. Taghizadeh S. M., Ghasemi D. Synthesis and optimization of a four-component acrylic-based copolymer as pressure sensitive adhesive // *Iranian Polymer Journal*. 2010. V. 19(5).

**ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ
ИСПАРЯЕМОСТИ БЕНЗИНОВ**

Кулешина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С.

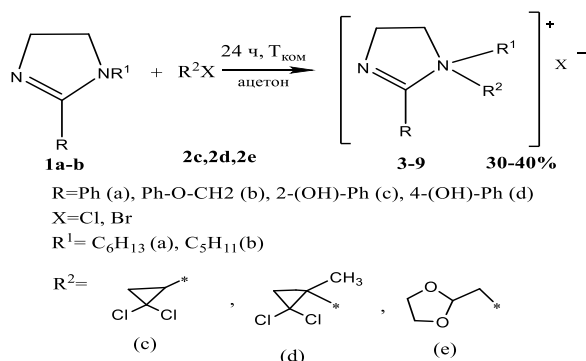
**APPLICATION OF NEW CARBO- AND HETEROCYCLIC QUATERNARY
AMMONIUM SALTS TO REDUCE THE FRACTIONAL PRESSURE OF
GASOLINES**

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

E-mail: guzel.kuleshina@yandex.ru

В нефтепромысловой химии находят широкое применение четвертичные аммонийные соли (ЧАС) [1]. На основе органических ЧАС разработаны синтетические присадки, защищающие топливо от испарения при хранении в резервуарах на нефтебазах [2]. Компоненты присадки способны создавать на границе раздела фаз жидкость-атмосфера пленку поверхностно-активного вещества, которая защищает топливо от испарения.

В настоящей работе с целью разработки присадок были синтезированы ЧАС **3-9** на основе третичных аминов **1a-b** с промышленно доступными алкилгалогенидами **2c,2d,2e**. Реакция протекает при эквимольном соотношении исходных реагентов (ацетон, 24 ч). Целевые четвертичные соли **3-9** были выделены с выходами 30-40% (Схема 1).



Условия реакции: ацетон, 24 ч

Схема 1.

Синтезированные ЧАС **3-9** были исследованы в составе присадок для снижения испаряемости бензина АИ-95 при хранении в резервуарах.

Обнаружено, что присадки в концентрации 0.02%, в составе которых содержатся синтезированные ЧАС, снижают испаряемость бензинов до 40%.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR — 2025-0001 «Нефтехимические реагенты, добавки и материалы».

Литература

1. Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Шмакова Н.С. Синтез и свойства новых поверхностно-активных четвертичных аммониевых солей. Известия высших учебных заведений // *Серия: Химия и химическая технология*. 2013. Т. 56(12). С. 101—105.
2. Кузьминская А.М., Бузаева М.В., Агеева О.В. Современные методы снижения испарения и обеспечения безопасности при хранении нефтепродуктов в резервуаре // *Технологии техносферной безопасности*. 2021. Т. 4(94). С. 65—75.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИСАДОК И ДОБАВОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ

Нелькенбаум К.С., Борисова Ю.Г., Баулин О.А.

OBTAINING AND EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF ADDITIVES AND ADDITIVES TO DIESEL FUEL

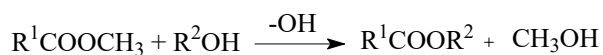
Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

E-mail: yulianna_borisova@mail.ru

Ключевым требованием к современным ДТ является повышение смазывающей способности [1, 2], показателем которой является скорректированный диаметр пятна износа (СДПИ).

После глубокой гидроочистки, в результате которой, сероорганические и другие гетероатомные соединения практически полностью разрушаются, дизельная фракция имеет СДПИ > 460 мкм, что на 10—20% превышает необходимое значение.

Для уменьшения этого показателя и улучшения смазывающей способности нами [3, 4] предложено использовать сложные эфиры или замещенные циклические ацетали.

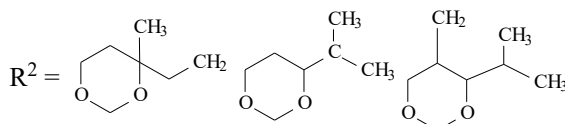


$R^1 = C_{14}H_{29}$ или $CH_3(CH_2)_{13}$;

$C_{15}H_{31}$ или $CH_3(CH_2)_{14}$;

$C_{17}H_{33}$ или $CH_3(CH_2)_3-CH=CH-(CH_2)_7$;

$C_{17}H_{31}$ или $CH_3-(CH_2)_3-(CH_2-CH=CH)_2-(CH_2)_7$



Конденсация предварительно полученных метиловых эфиров талловых кислот с диоксановыми спиртами осуществлялась при 160—190°C в присутствии серной кислоты (2 мас.%) с удалением реакционной воды. Полученные сложные эфиры добавлялись в ДТ в количестве 0.05—1.5 кг/т. В результате значения СДПИ снижались 340-390 мкм.

Полученные результаты показывают, что ряд кислородсодержащих соединений растительного или минерального происхождения могут быть с успехом использованы в качестве присадок к ДТ.

Литература

1. Кондрашова Н.К., Нелькенбаум С.Я., Нелькенбаум К.С. Патент РФ №2723116.
2. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources // *Petroleum Chemistry*. 2015. V. 55(1). P. 1—21. DOI: [10.1134/S0965544115010107](https://doi.org/10.1134/S0965544115010107)

3. Нелькенбаум К.С., Борисова Ю.Г., Баулин О.А. Конденсация жирных кислот таллового масла с оксиалкил-1,3-диоксациклоалканами и использование полученных эфиров в качестве присадок к дизельному топливу // *Башкирский химический журнал*. 2025. Т. 32(1). С. 79—81. DOI: [10.17122/bcj-2025-1-79-84](https://doi.org/10.17122/bcj-2025-1-79-84)
4. Ахметов А.Ф., Халилов Л.М., Баулин О.А., Нелькенбаум С.Я., Нелькенбаум К.С. Разработка метода синтеза полифункциональной присадки к дизельному топливу на основе производных кароновых кислот и исследование эффективности ее действия // *Нефтегазовое дело*. 2021. № 3. С. 110—123. DOI: [10.17122/ogbus-2021-3-110-123](https://doi.org/10.17122/ogbus-2021-3-110-123)

КОЛЛОИДНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УРЕАТНЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

Ярмуш Ю.М., Кочубеев А.А., Лядов А.С.

COLLOIDAL STABILITY OF UREA GREASES

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: julija.ja@ips.ac.ru

Важным направлением развития современного смазочного материаловедения является создание высокоэффективных материалов, обеспечивающих эффективную и безопасную работу узлов трения технических систем и эксплуатирующихся в экстремальных условиях (высокие нагрузки, низкие или высокие температуры, агрессивные среды и т. д.). Для этого используют разнообразные пластичные смазки, которые различаются по типу загустителя, базовому маслу и присадкам. Особое внимание исследователей привлекают пластичные смазки, в которых в качестве загустителей применяют органические соединения, например, ди- и олигомочевины. Такие смазки, в отличие от мыльных, выгодно отличаются высокой термоокислительной и химической стабильностью, устойчивостью к механическим воздействиям и др. [1]. Актуальной задачей проводимых исследований является установление закономерностей, позволяющих прогнозировать характеристики смазочных материалов на этапе их разработки, что в свою очередь позволит создавать специализированные уреатные смазки с заданными свойствами для конкретных условий эксплуатации.

Пластичные смазки характеризуются набором физико-химических и эксплуатационных свойств. Так как смазки представляют собой коллоидную систему, то их коллоидная стабильность является ключевым свойством, определяющим их способность сохранять структуру и однородность в процессе хранения и эксплуатации. В ИНХС РАН было проведено комплексное изучение влияния структуры димочевинного загустителя и природы базового масла на коллоидную стабильность получаемых смазок.

Показано, что при использовании минеральных масел в качестве дисперсионной среды с увеличением вязкости базового масла коллоидная стабильность улучшается, в то же время увеличение длины углеводородных радикалов в молекулах загустителя приводит к заметному ухудшению коллоидной стабильности, что может быть связано со снижением удерживающей способности загустителя за счет изменения текстурных характеристик структурного каркаса смазки (рис. 1).

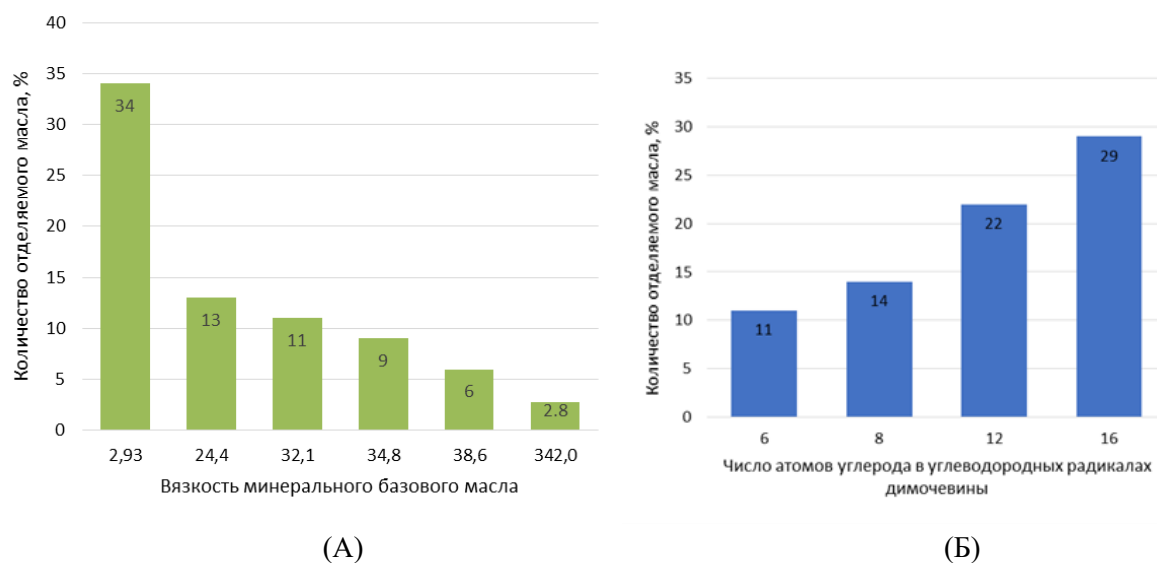


Рис. 1. Влияние А — вязкости минерального масла и Б - числа атомов углерода в углеводородных радикалах димочевины на коллоидную стабильность уреатных смазок.

В случае использования синтетического полиальфаолефинового масла наблюдаются несколько иные закономерности, а именно: коллоидная стабильность пластичных смазок повышается с увеличением вязкости базового масла и длины углеводородных радикалов в молекулах загустителей. Для интерпретации полученных результатов были выполнены дополнительные реологические исследования. Установлено, что разница в свойствах смазок связана с фундаментальными различиями в физико-химической природе базовых масел: ПАОМ-4 демонстрирует свойства вязкой жидкости, тогда как ПАОМ-10 проявляет вязкоупругие характеристики. Это приводит к тому, что макромолекулярные взаимодействия в ПАОМ-10 препятствуют формированию перколяционной структуры из частиц дисперсной фазы. Данный эффект объясняет слабое влияние характеристик загустителей (в частности, длины углеводородных радикалов) на температурные и прочностные показатели смазок на основе ПАОМ-10.

В целом, следует отметить, что уреатные смазки, полученные на основе синтетических масел, характеризуются невысокой коллоидной стабильностью. С целью улучшения коллоидной стабильности таких смазок детально изучено влияние условий их получения (рис. 2).

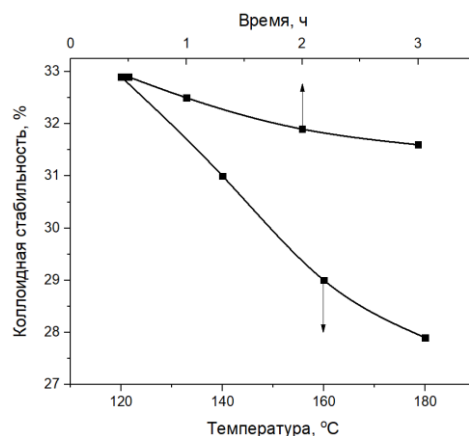


Рис. 2. Влияние длительности термической обработки при 120°C и температуры при длительности термической обработки 0.5 ч на коллоидную стабильность уреатной смазки (базовое масло ПАОМ-10, загуститель ТДИ + *n*-гексиламин + анилин, 20%).

Показано, что временной фактор (в диапазоне от 30 мин до 3 ч) не оказывает существенного влияния на коллоидную стабильность, приводя к ее улучшению всего на 3—4%. Температурный режим обработки в процессе получения является более значимым параметром: повышение температуры выдержки на 60°C приводит к улучшению коллоидной стабильности примерно на 15%. Таким образом, термическая обработка оказывается эффективным инструментом управления коллоидной стабильностью смазочных материалов.

Также эффективным способом улучшения коллоидной стабильности уреатных пластичных смазок является введение в их состав наполнителей. Например, использование активированного угля или микрокристаллической целлюлозы в количестве от 1 до 5 мас.% позволяет снижать количество отпрессовываемого масла при определении коллоидной стабильности более чем в 2 раза.

Таким образом, в ходе исследования было показано, что коллоидная стабильность уреатных смазок зависит как от природы базового масла, так и органического загустителя, и может быть значительно улучшена за счет дополнительной термической обработки в процессе получения смазок или же при введении в их состав специально подобранных наполнителей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Литература

1. Lyadov A.S., Maksimova Yu.M. (Yarmush Yu.M.), Shakhmatova A.S., Kirillov V. V., Parenago O.P. «Urea (Polyurea) Greases» // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2018. V. 91(6). P. 885—894. DOI: [10.1134/S1070427218060010](https://doi.org/10.1134/S1070427218060010)

**ОПТИМИЗАЦИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
СМЕШАННЫХ МАСЕЛ I И IV ГРУПП ПО КЛАССИФИКАЦИИ API**

Краснова Е.Д., Ефанова О.Ю.

**OPTIMIZATION OF LOW-TEMPERATURE CHARACTERISTICS OF
MIXED OILS OF API CLASSIFICATION GROUPS I AND IV**

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва

E-mail: ya-krasnova-liza@yandex.ru

Ввиду значительного разнообразия состава масел, полученных по сольвентным технологиям, определение оптимальной концентрации депрессорной присадки требует индивидуального экспериментального подхода в каждом конкретном случае.

В свою очередь, полиальфаолефины представляют собой синтетические углеводороды, получаемые путем олигомеризации α -олефинов. В отличие от минеральных масел, ПАО не содержат примесей, а также благодаря своей структуре обладают прекрасными низкотемпературными свойствами [1].

Полиметакрилаты — полимерные присадки, выполняющие функцию депрессорных присадок, направленных на снижение температуры застывания масла. Механизм данных присадок основан на совместной кристаллизации с парафинами, содержащимися в маслах, включая ПАО структуры [2].

В связи с этим актуальным направлением представляется изучение модификации масел I группы посредством введения полиальфаолефинов в комбинации с депрессорными присадками. Базовые масла ПАОМ были выбраны в качестве наиболее подходящего типа масла для данного исследования, ввиду их структурной однородности, синтез которых исключает присутствие других углеводородов и гетероатомных соединений.

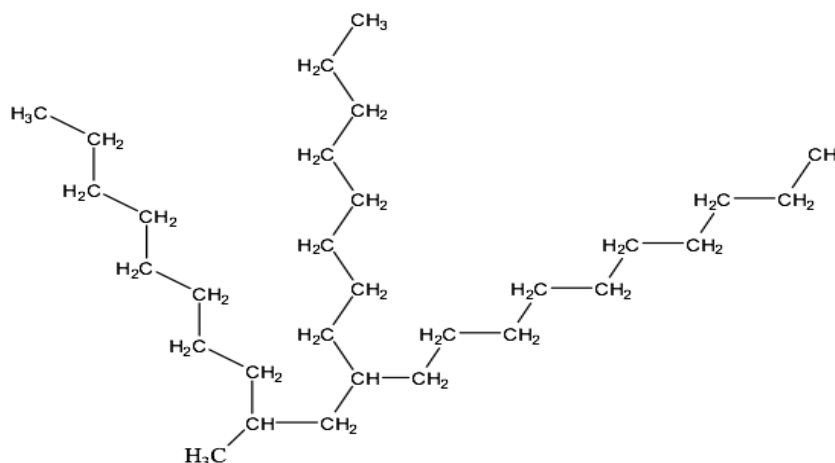
В данном исследовании были выявлены закономерности влияния добавления синтетических полиальфаолефиновых масел в промышленное масло И-20А при равном содержании депрессорной полиметакрилатной присадки (ПМА-Д).

Температура застывания промышленного масла И-20А без добавления присадки составила -22°C .

В ходе эксперимента было установлено, что концентрация депрессора 0.5 об.% обеспечивает наилучший депрессорный эффект. И поскольку целью данного исследования является выявление закономерностей влияния различных структур ПАО на изменение температуры застывания, выбранная концентрация присадки была использована в последующих экспериментах без изменений.

Состав	Температура застывания образца, °C
И-20А	-22
И-20А + ПАО-20 + ПМА-Д	-35
И-20А + ПАО-12 + ПМА-Д	-38
И-20А + ПАО-6 + ПМА-Д	-40
И-20А + ПАО-4 + ПМА-Д	-45
И-20А + ПАО-2 + ПМА-Д	-45

По представленной диаграмме видно зависимость между усложнением структуры синтетического масла и изменением депрессорного эффекта: чем сложнее структура ПАО, тем хуже оказывается депрессорный эффект. На рис. 2 приведена структура молекулы ПАО-4.



677

На основании механизма действия депрессорных присадок можно сделать предположение о совместной кристаллизации полиметакрилатов с алкильными цепями ПАО, благодаря чему депрессорный эффект может быть сильнее при большем содержании полиальфаолефинов, следовательно, большем количестве центров кристаллизации [3].

При увеличении вязкости ПАО (от 6 до 20) наблюдается постепенное снижение депрессорного эффекта, что свидетельствует о том, что высокая степень разветвленности и длинные алкильные цепи в высоковязких ПАО создают стерические препятствия, затрудняющие сокристаллизацию с ПМА-Д.

Таким образом, введение ПАО в масла I группы в комплексе с депрессорной присадкой улучшает низкотемпературные свойства, однако также оказывает влияние молекулярная структура полиальфаолефинов, их слаборазветвленная структура способствует снижению температуры застывания, в то время как при увеличении доли длинных молекулярных цепей происходит сначала улучшение низкотемпературных свойств, а затем ухудшение. Эффективность присадки зависит от содержания в смеси алкильных цепей, однако их содержание может быть недостаточным для эффективного взаимодействия со структурой ПАО-20, поэтому необходим индивидуальный подбор присадок для каждого конкретного типа синтетического базового компонента с учетом его структурных особенностей.

Литература

1. Moore L., Fels D., Seay A., Lopez C., Harris K.E., Peck D.A. PAO-based synthetic lubricants in industrial applications // *Tribology & Lubrication Technology*. 2003. V. 59(1). С. 23—30.
2. Тертерян Р. А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам // *Химия*. — 1990. — 237 с.
3. Florea M., Catrinoiu P., Balliu S. The influence of chemical composition on the pour-point depressant properties of methacrylate copolymers used as additives for lubricating oils // *Lubrication Sci.* 1999. V. 12(1). P. 31—44. DOI: [10.1002/lc.3010120103](https://doi.org/10.1002/lc.3010120103)