

**СЕКЦИЯ III. АЛЬТЕРНАТИВНОЕ И
ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ**

СОДЕРЖАНИЕ

У-III-1	4
У-III-2	7
У-III-3	11
У-III-4	13
У-III-5	17
У-III-6	19
У-III-7	22
У-III-8	25
У-III-9	27
У-III-10	30
С-III-1.....	32
С-III-2.....	34
С-III-3.....	37
С-III-4.....	39
С-III-5.....	42
З-III-1	46
З-III-2	51
З-III-3	53
З-III-4	56
З-III-5	59
З-III-6	62

3-III-7	64
3-III-8	68
3-III-9	72
3-III-10	75
3-III-11	77
3-III-12	82
3-III-13	85

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ: СОВРЕМЕННЫЕ ВЫЗОВЫ И ВОЗМОЖНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Карлов С.С.^{1,2}

BIODEGRADABLE POLYMERS: CURRENT CHALLENGES AND POSSIBLE PERSPECTIVES

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет.*

E-mail: sergej@org.chem.msu.ru

² *Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва*

В настоящее время одним из основных направлений в различных отраслях химии и химической технологии является разработка новых процессов и синтез новых веществ, которые относятся к категории «eco-friendly». В области полимеров важнейшими материалами подобного рода являются так называемые биоразлагаемые полимеры. Материалы из подобных полимеров, обладая достаточно часто физико-механическими характеристиками, сходными с классическими материалами на основе альфа-олефинов, достаточно быстро разлагаются под действием природных факторов (например, микробиологическое расщепление) после окончания их использования. Спектр применения биоразлагаемых полимеров крайне широк: от упаковки и сельского хозяйства (например, удобрения с контролируемым высвобождением) до тонких медицинских технологий (например, тканевые скаффолды, шовные материалы, контейнеры для лекарств пролонгированного действия). Столь широкий спектр применения требует «тонкой» настройки свойств полимера, которые в первую очередь определяются структурой мономера. Хотя в настоящее время наибольшее распространение среди указанных веществ приобрели полимеры циклических сложных эфиров: полилактид, полигликолид, поли-ε-капролактон, в то же время постоянно растет потребность и в новых типах подобных полимеров и сополимеров, значительно различающихся своими характеристиками.

Основным способом синтеза, реализуемым сейчас в промышленных масштабах, является полимеризация циклического эфира (ROP) под действием инициатора, которым в большинстве случаев служит комплекс металла, являющийся кислотой Льюиса. Причем структура инициатора играет определяющую роль в синтезе полимера: ее варьирование позволяет с одной стороны изменять условия проведения процесса, а с другой - радикально изменять характеристики получаемых материалов (в том числе получать функционализированные полимеры, содержащие разные функциональные группы). В настоящее время в этой отрасли химии актуальными являются две задачи: а) создание новых, более эффективных, чем существующие, каталитических систем для

получения уже известных полимеров; б) синтез новых полимеров и сополимеров, в том числе и на основе ранее неизвестных мономеров, обладающих заданной структурой.

В докладе будут обобщены данные по уже известным биоразлагаемым полимерам, показаны наиболее перспективные на взгляд докладчика направления исследований в этой области. Также в докладе будут представлены выполненные совместно с коллегами исследования автора, направленные на решения указанных выше задач: посвященные синтезу новых металлосодержащих инициаторов, а также использованию этих производных для получения новых биоразлагаемых полимеров с заданной структурой.

На рис. 1 представлены лиганды, которые были использованы для получения широкого набора инициаторов полимеризации на основе малотоксичных металлов (алюминий, галлий, цинк и др.).

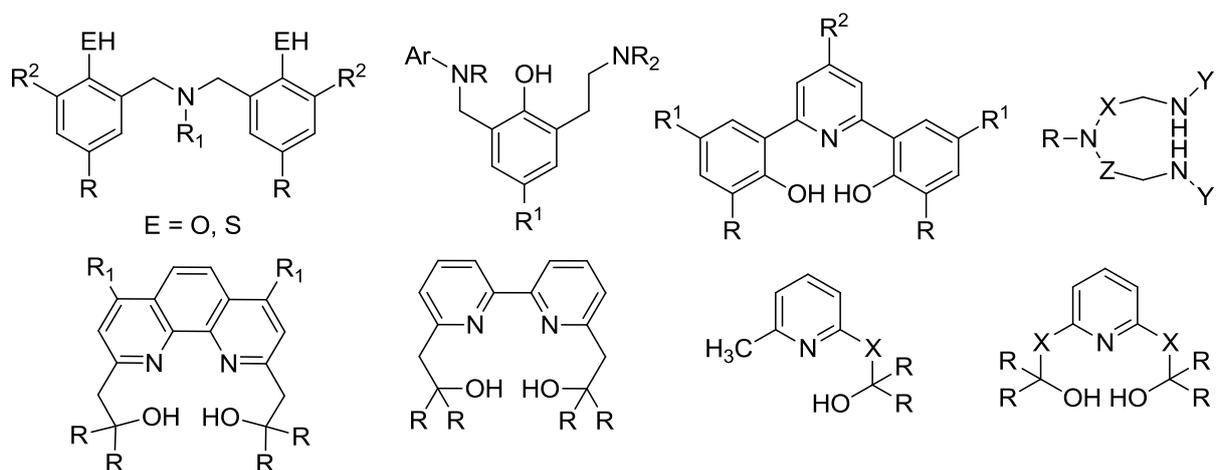


Рис. 1. Примеры изученных лигандных систем

Ряд синтезированных инициаторов продемонстрировал очень высокую активность в катализе. Структуры синтезированных инициаторов позволяют получать как гомополимеры, так и сополимеры с заданной структурой, а также полимеры, функционализированные по концу цепи различными концевыми группами, которые переносятся с молекулы инициатора на молекулу полимера благодаря механизму реакции.

На рис. 2 показаны мономеры, которые были использованы нами в синтезе биоразлагаемых гомо- и сополимеров.

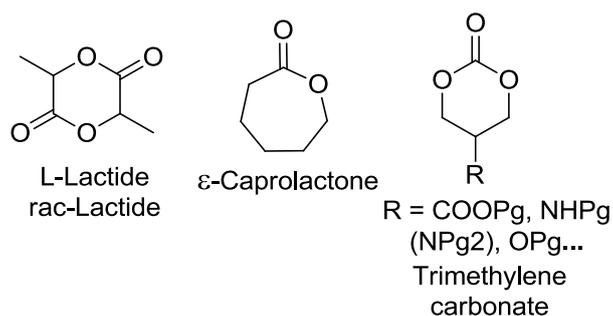


Рис. 2. Используемые для синтеза мономеры

В этом случае модификация «классического» полилактида осуществляется путем сополимеризации лактида с замещенными различными функциональными группами политриметилкарбонатами (PTMC). Подобные сополимеры могут быть использованы в медицинских технологиях регенерации тканей, так как в отличие от полилактида, являющегося жестким материалом, для подобных сополимеров можно ожидать большую эластичность за счет структуры мономера ТМС. Использование мономеров циклических карбонатов с различными заместителями позволяет варьировать термические, механические, гидрофильные свойства, и придает сополимерам дополнительную функциональность.

В докладе представлены результаты исследований, выполненных за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 20-13-00391) и Российского фонда фундаментальных исследований (Соглашение № 18-29-17029). Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды»

**ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ ОКИСЛЕНИЯ И
ТЕРМОРАСТВОРЕНИЯ**

Кузнецов Б.Н.

**PROCESSING OF WOOD BIOMASS INTO VALUABLE CHEMICAL PRODUCTS
BY CATALYTIC PROCESSES OF OXIDATION AND THERMAL DISSOLUTION**

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

E-mail: bnk@icct.ru

В России сосредоточено около четверти мировых запасов древесины, что создает альтернативную нефти сырьевую базу для широкомасштабного производства биотоплив, востребованных химических веществ и функциональных материалов.

Лигноцеллюлозная биомасса состоит из следующих основных компонентов – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина [1]. Указанные типы растительных полимеров сложным образом структурированы в растительных клетках и довольно устойчивы к воздействию химических реагентов и ферментов. В связи с этим, в традиционных процессах получения целлюлозы и биоспиртов применяются химически агрессивные и экологически опасные реагенты, повышенные температуры и давления, что увеличивает себестоимость и снижает конкурентоспособность биопродуктов [2,3].

Перспективные направления исследований в создании принципиально новых технологий получения из лигноцеллюлозного сырья биотоплив и ценных химических продуктов ориентированы на переработку всех основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (биорефайнери) с использованием катализаторов, нетоксичных реагентов и эффективных методов активации сырья [4-7].

Во второй половине 20 века в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности были разработаны многочисленные каталитические процессы для превращения углеводородного сырья в разнообразные химические продукты и моторные топлива. Однако, большинство этих процессов не подходит для конверсии биомассы и её основных компонентов. При переработке биомассы необходимо осуществить контролируемую дефункционализацию исходного сырья с высоким содержанием кислорода, в то время как процессы нефтехимии, в основном направлены на дефункционализацию углеводородного сырья.

Промышленные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии, как правило, не пригодны для использования в наиболее значимых процессах переработки биомассы, которые осуществляются в водной или водно-органической среде (например, в процессах делигнификации и гидролиза).

В данной презентации приведены примеры использования твердых кислотных и бифункциональных катализаторов в процессах превращения древесной биомассы, осуществляемых в водных и водно-органических средах, а именно в окислении пероксидом водорода и молекулярным кислородом, термической конверсии в сверхкритическом этаноле [8-10].

Для этих процессов был осуществлен подбор эффективных катализаторов и оптимальных условий проведения, позволяющих фракционировать древесную биомассу на целлюлозу, ценные химические продукты и жидкие биотоплива.

Суспендированный катализатор TiO_2 использован для пероксидного фракционирования древесины на микрокристаллическую целлюлозу и органические кислоты при 100°C . Окисление древесины кислородом в ароматические альдегиды и целлюлозу осуществлено в присутствии суспендированного катализатора $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при 150°C . Твердые кислотные катализаторы (высококремнеземные цеолиты, сульфатированные ZrO_2 и $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, NiCu/SiO_2 , $\text{NiCuMo}/\text{SiO}_2$) позволяют осуществить фракционирование древесины на жидкие биотоплива и холоцеллюлозу в среде сверхкритического этанола при $270\text{-}300^\circ\text{C}$.

На основе этих каталитических процессов предложены схемы «зеленой» биорефайнери древесины лиственных (береза) и хвойных (лиственница) пород деревьев (рис. 1,2).



Рис. 1. Биорефайнери древесины березы, основанная на процессе каталитического фракционирования кислородом



Рис. 2. Биорефайнери древесины лиственницы, основанная на процессе каталитического пероксидного фракционирования

Можно ожидать, что развитие промышленности глубокой переработки биомассы (биорефайнери) будет осуществляться аналогично тому, как формировалась современная нефтехимическая промышленность. Будущие успехи в создании эффективных процессов переработки биомассы в продукты, альтернативные нефтехимическим, в значительной степени зависят от достижений в разработке нового поколения активных и стабильных твердых катализаторов для селективной конверсии целлюлозы и лигнина. Экологически опасные и коррозионно-активные традиционные катализаторы на основе неорганических кислот и щелочей должны быть заменены на более технологичные твердые катализаторы с оптимальными гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности. Дизайн новых бифункциональных катализаторов, устойчивых в водных средах, открывает новые перспективы в переработке биомассы, поскольку они позволяют осуществлять в один этап многостадийные превращения биомассы в целевые продукты. Интеграция различных каталитических процессов в единый технологический цикл обеспечивает возможность энерго- и ресурсосберегающей переработки основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы в широкий ассортимент базовых химических веществ и биотоплив.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00250, <https://rscf.ru/project/21-13-00250>.

Литература

1. Rowell R.M. Handbook of wood chemistry and wood composites, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton, 2012. 592 p.

2. Bajpai P. Biorefinery in the pulp and paper industry, Academic Press. Elsevier, 2013. 114 p.
3. Amiri H., Karimi K. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013. Vol.52.P. 11494.
4. Jing Y., Guo Y., Xia Q., Liu X., Wang Y. Chem. 2019. Vol. 5. P. 1.
5. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V, Sudakova I.G. et al. Catalysis Today. 2018. Vol. 309. P. 18.
6. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V. et al. Wood Science and Technology. 2018. Vol. 52. P. 1377.
7. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Beregovtsova N.G. et al. journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2018. Vol. 132. P. 237.
8. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V. et al. Topics in Catalysis. 2020. Vol.63.P. 229.
9. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V. et al. Catalysis Today. 2020. doi:10.1016/j.cattod.2020.05.044.
10. Kuznetsov B.N., Sharypov V.I., Baryshnikov S.V. et al. Catalysis Today. 2020. doi:10.1016/j.cattod.2020.05.048.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ CO₂-НЕЙТРАЛЬНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ ИЗ БИОМАССЫ

Крылова А.Ю., Куликова М.В., Крысанова К.О., Куликов А.Б.
**PRODUCTION OF ECOFRIENDLY CO₂-NEUTRAL SYNTHETIC FUELS FROM
BIOMASS**

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

E-mail: krylova@ips.ac.ru

Биомасса в настоящее время рассматривается как воспроизводимое сырье для производства тепловой и электрической энергии. Однако, как известно, области применения природных углей не ограничиваются энергетикой. До нефтяной эры середины прошлого века уголь был практически единственным источником получения органических веществ, в том числе, жидких моторных топлив. Сейчас в мире наблюдается большое внимание уделяется развитию биотехнологий. По существующим оценкам [1], мировой рынок биотехнологий в 2025 г достигнет 2 трлн. долл. США. Задержка в развитии и внедрении биотехнологий может привести к деградации целого ряда промышленных отраслей, поскольку их распространение на мировые рынки не будет возможно без использования биотехнологий.

Одним из решений этой проблемы является постепенная, а впоследствии и полная замена в углехимических процессах ископаемого угля на биоуголь. Однако большинство процессов, разработанных в нефтехимической и химической промышленности, не подходят для преобразования биомассы в биотопливо. Это связано с тем, что биомасса является сырьем с высоким содержанием кислорода [2]: усредненную формулу сухой древесины можно представить как $C_{H_{1.4}O_{0.7}}$ [3], то есть на каждый атом углерода приходится почти один атом кислорода. Это свидетельствует о необходимости использования водорода при конверсии лигноцеллюлозной биомассы в жидкие углеводородные продукты (биотопливо). Для оксигенации биомассы может быть использован широко известный медленный пиролиз («сухая перегонка» древесины), а также его низкотемпературные варианты (торрефакция и гидротермальная карбонизация), которые отличаются дешевизной и простотой, что делает их особенно привлекательными. Термическая обработка биомассы, в частности, ее наиболее мягкий вариант гидротермальная карбонизация, позволяет получить биоуголь и приблизить свойства сырья к свойствам ископаемых аналогов. Таким образом, применение биоугля может быть существенно расширено в направлении процессов, которые традиционно применяются для переработки ископаемого угля: для получения жидких

углеводородных продуктов, искусственных горючих газов и ценных химических соединений.

В ИНХС РАН начато изучение процессов переработки биоугля различного происхождения в жидкие углеводородные продукты – аналоги природной нефти, в частности, изучение влияния состава и свойств биоугля на его термическое растворение в водород-донорных растворителях. Было установлено, что на протекание процесса оказывают влияние температура и массовое отношение биоуголь/растворитель. Наибольшую конверсию биоугля и выход жидких продуктов наблюдали при 425-450°C и отношении биоуголь/растворитель, равном 4. Температура реакции оказывала значительное влияние на состав жидких продуктов: ее повышение к значительному увеличению доли бензола и его гомологов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1 «Комплексная программа развития биотехнологий в Российской Федерации на период до 2020 года». ВП-П8-2322. Утв. Постановлением Правительства РФ от 24.04.12 № 1853п-178.

2 Rinaldi R., Schüth F. Energy Environ. Sci. 2009. Vol. 2. P.610

3 Behrendt F., Neubauer Y., Oevermann M., Wilmes B., Zobel N. Chem. Eng. Technol. 2008. Vol. 31. P. 667–677.

**НИЗКОУГЛЕРОДНЫЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА И КОМПОНЕНТЫ ОЦЕНКА
ПЕРСПЕКТИВ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ В РОССИИ И
ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО РАЗВИТИЮ**

Ершов М.А.^{1,2}, Капустин В.М.²

**LOW-CARBON MOTOR FUELS AND COMPONENTS. ASSESSMENT OF
PRODUCTION AND APPLICATION PROSPECTS IN RUSSIA
AND SUGGESTIONS FOR DEVELOPMENT**

¹ ООО «Центр Мониторинга Новых Технологий», Москва

E-mail: m_ershov@ntwc.ru

² РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва

Россия обладает уникальными возможностями для лидерства в направлении производства низкоуглеродных видов топлива. Реализацию этих возможностей необходимо рассматривать не только как инструмент повышения конкурентоспособности продукции нефтепереработки на внешних рынках и улучшения экологических показателей на транспорте, но и как способ существенного рывка в направлении создания биотехнологических комплексов по глубокой переработке продукции сельского хозяйства и различных биологических отходов. Создание новой отрасли обеспечит в будущем «зеленую» диверсификацию по многим технологическим цепочкам, далеко не только по топливному направлению. ЦМНТ в рамках подготовки совещания в Минэнерго России по вопросу моторных биотоплив проведен анализ текущей ситуации в области производства и применения низкоуглеродных компонентов бензина, дизельного и реактивного топлив, в результате которого сделаны следующие выводы:

1. На текущий момент ключевым применяемым решением в области декарбонизации транспорта являются низкоуглеродные топливные компоненты, в том числе биотоплива. Суммарный мировой объем применения биокomпонентов моторных топлив достиг 125 млн т в 2019 году. Среди низкоуглеродных компонентов дизельного топлива промышленно выпускаются два продукта: FAME и биопарафины HVO или Green-Diesel, наряду с которыми в одном технологическом цикле может вырабатываться также биокеросин HEFA-SPK.
2. По прогнозу МЭА рост производства биотоплива в мире будет обеспечен преимущественно новыми мощностями по получению биопарафинов HVO (и HEFA-SPK) и биоэтанола, так как для них характерен наименьший углеродный след среди жидких топлив.

3. В условиях ожидаемого существенного повышения выработки дизельного топлива в России при мало растущем внутреннем спросе и намечающейся тенденции редизелизации в ЕС ключевой проблемой для российских нефтепереработчиков является поиск новых экспортных возможностей и сохранение экспортного потенциала в странах ЕС. На текущий момент оптимальным решением данной задачи выступает применение низкоуглеродных сертифицированных возобновляемых компонентов.
4. Потенциал отечественного производства низкоуглеродных биокомпонентов дизельного топлива зависит от возможностей развития отечественного рынка растительных и животных масел и жиров, являющихся сырьем для выпуска FAME, HVO и HEFA-SPK. Фундаментально, ситуация на данном рынке выглядит позитивной: производство масел за последние 5 лет выросло на 2.1 млн т до 9.2 млн т. В это же время экспорт достиг 4.3 млн т, при 2.2 млн т в 2015 году. Цены за последние 5 лет росли незначительно или даже снижались для некоторых видов масел.
5. При себестоимости производства дизельного топлива на российских НПЗ в 20-25 руб./кг, очевидно, что с ценой на сырье для HVO 40-50 руб./кг его применение оправдано только при наличии существенных фискальных стимулов. Для экспортируемого дизельного топлива существенным стимулом как раз может стать импортная пошлина на углерод, но для применения низкоуглеродных компонентов в составе топлив, поставляемых на внутренний рынок, необходимы иные фискальные стимулы.
6. Среди низкоуглеродных компонентов автобензина абсолютным мировым лидером по объему производства является биоэтанол. В 2019 году в мире произведено 86.9 млн т топливного биоэтанола (для сравнения объем выработки автобензина в России в 2019 году составил 40.2 млн т).
7. Лидерство биоэтанола объясняется определяется, тем, что он служит драйвером развития сельского хозяйства и якорным продуктом комплексов по глубокой переработке зерновых. Также биоэтанол – экологически чистый и низкоуглеродный компонент бензина, являющийся к тому же высокоэффективной октаноповышающей добавкой, применение которой позволяет повышать выпуск автомобильных бензинов марок АИ-95 и АИ-100.
8. Рынок автомобильного бензина характеризуется небольшим профицитом и тенденцией к повышению «спроса на октан». В этих условиях расширение

возможностей производства высокооктанового бензина следует рассматривать как первостепенную задачу, решение которой заключается, в том числе, в поддержке производства высокооктановых компонентов и добавок, таких как биоэтанола.

9. Вопрос себестоимости биоэтанола в условиях жесткой конкуренции на рынке топливных добавок является одним из ключевых для оценки перспектив этого продукта. Эффективный уровень цены биоэтанола достижим только при его производстве на крупных предприятиях по глубокой переработке зерна (не менее 100-200 тыс. тонн/год по этанолу), поэтому при использовании текущих простаивающих спиртовых мощностей требуется фискальная поддержка аналогично НВО.
10. В 2018 году законодательно определены базовые условия для биоэтанольной промышленности и установлена возможность для производства автомобильного бензина с содержанием этилового спирта до 5% об. Вместе с тем, до настоящего времени реальное производство и применение топливного биоэтанола в России не осуществляется, что связано с отсутствием рынка биоэтанола и слабой заинтересованностью нефтяных компаний в его применении, учитывая жесткую ценовую конкуренцию с традиционными углеводородными компонентами бензина и оксигенатами. Как и в случае биодизельных компонентов, стимулирование производства и применения биоэтанола может быть реализовано в рамках разрабатываемой Правительством РФ инициативы по реализации Парижского соглашения в топливно-энергетическом комплексе и на транспорте. Помимо этого, дополнительной мерой поддержки для биоэтанола является увеличение его предельно-допустимой концентрации в составе автобензина с 5 до 10% об. при изменении требований ТР ТС 013/2011 по аналогии с нормативной документацией на автомобильные бензины ведущих стран.
11. Более того, существует возможность увеличения доли этанола до 30-40% с получением среднеэтанольных гибридных топлив, которые в настоящее время в ряде стран рассматриваются как наиболее эффективный способ применения этанола. Центром Мониторинга Новых Технологий совместно с РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина в настоящее время прорабатывается концепция пилотного проекта по производству и применению среднеэтанольных топлив в СКФО.

Для развития в России производства и применения низкоуглеродных моторных топлив в России, в первую очередь возобновляемого дизельного топлива HVO, биокеросина HEFA-SPK и биоэтанола ЦМНТ совместно с РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина предложен комплекс мероприятий (дорожная карта) для включения в разрабатываемые Минэнерго и Минтранс России отраслевые планы по адаптации РФ к изменению климата в сферах ТЭК и транспорта (в соответствии с распоряжением Правительства РФ № 3183-р от 25.12.2019 г.).

АДСОРБЦИЯ ПАВ МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ**Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.****STUDY OF SURFACTANT ADSORPTION ON MESOPOROUS SILICAS***Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва**E-mail: a.eltekov@gmail.com*

Особенности химического строения неионогенных ПАВ способствуют их широкому использованию в различных технологических процессах в качестве добавок к моющим средствам, краскам, смазкам и, особенно, в нефтедобыче для повышения нефтеотдачи пластов.

В данной работе проведен синтез кристаллического кремнеземного мезопористого адсорбента с регулярной структурой пор, представляющих собой цилиндрические каналы определенного диаметра [1, 2]. Параметры пористой структуры и удельная поверхность синтезированного образца кремнеземного адсорбента типа СБА-15 были получены из данных по низкотемпературной адсорбции азота на установке Gemini 2375 (Микромеритикс, США).

Современная жидкостная хроматография благодаря высокоточной аппаратуре и чувствительным детекторам находит все большее применение для физико-химических исследований термодинамики адсорбции ПАВ на границе раздела фаз жидкость – твердое тело [3, 4]. В настоящей работе проведено хроматографическое исследование процесса адсорбции молекул неионогенных ПАВ *n*-октил-тетра-этоксилена (C_8E_4) общей формулы C_nE_m и их ассоциатов в мезопорах четырех образцов пористых стекол (Fluka) и кремнеземного адсорбента СБА-15 при 298 и 318 К. Из хроматограмм были вычислены изотермы адсорбции и термодинамические параметры процесса адсорбции молекул алкил-этоксиленов в мезопорах кремнеземных адсорбентов. Для описания экспериментальных изотерм адсорбции C_nE_m в мезопорах пористых стекол и адсорбента СБА-15 в начальной области равновесных концентраций, где изотермы адсорбции близки к линейным, было использовано уравнение изотермы адсорбции Генри [3]. Для описания экспериментальных изотерм адсорбции C_nE_m в мезопорах пористых стекол и адсорбента СБА-15 в широкой области равновесных концентраций было использовано общее уравнение изотермы адсорбции ПАВ [1-4].

Сопоставление структурных параметров изученных пористых стекол и синтезированного образца адсорбента СБА-15 и параметров адсорбции водных растворов неионогенных ПАВ этими адсорбентами приведены в табл. 1.

Табл. 1. Параметры структуры адсорбентов и величины адсорбции C_8E_4 из водных растворов при 298 К: удельная поверхность S , диаметр пор d_p , объем пор v_p , максимальная адсорбция Γ_∞ , степень заполнения пор θ .

Кремнезем	S , м ² /г	d_p , нм	v_p , см ³ /г	Γ_∞ , кмоль/м ²	θ
СБА-15	740	6.6	0.96	3.7	0.9
ПС-75	182	7.7	0.47	2.4	0.3
ПС-170	91	15.6	0.81	4.7	0.26
ПС-240	88	24.2	0.96	6.0	0.2
ПС-500	69	50.7	1.5	6.2	0.1

Из таблицы 1. видно, что с ростом удельной поверхности пористых стекол закономерно происходит сужение мезопор, сокращение объема пор и, вследствие снижения доступности мезопор, закономерно происходит снижение максимальных величин адсорбции ПАВ и степени заполнения порового пространства молекулами ПАВ. Синтезированный нами кристаллический кремнеземный адсорбент СБА-15 имеет развитую удельную поверхность, более узкие мезопоры и довольно значительный объем пор. По сравнению с аморфными кремнеземными сорбентами семейства пористых стекол поровое пространство адсорбента СБА-15 заполняется практически полностью и формируются более плотные адсорбционные слои C_8E_4 .

Вычислены константы уравнения изотермы адсорбции ПАВ и обсуждены их зависимости от структуры изученных мезопористых кремнеземных адсорбентов и температуры эксперимента.

Литература

1. Eltekov A.Y., Findenegg G.H. J. Chromatogr. A. 2007. Vol. 1150. P. 236.
2. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К. тез.докл. ИОНИТЫ-2011, Воронеж: Изд.-полиграф. центр. Научная книга, 2011. С. 216.
3. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К. тез.докл. VI Всерос. Каргинская конф., Москва 2014. С. 656.
4. Eltekov A.Yu. Sorption and chromatography processes. 2015. Vol. 15. P. 456.

ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО НА ОСНОВЕ БИОМАССЫ

Ибрагимов Д.Э., Илолов А.М.
DIESEL FUEL FROM BIOMASS

Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими, Душанбе

E-mail: ilolov2@gmail.com

Тренд использования биомассы в качестве альтернативного нефти источника сырья на сегодняшний день дошел до определенного максимума. Наблюдается это в большей степени в превращении биомассы в топлива различного назначения [1, 2].

Перерабатываемая биомасса подразделяется на три основные направления: а-отходы животного происхождения, б-бытовые пищевые отходы (растительные масла, жиры), в-зеленая масса (рапс, подсолнук, топинамбур, соя и т.д.). Наиболее изученной с точки зрения науки и промышленности является конверсия растительной зеленой массы и бытовых пищевых отходов в спирты, дизельное топливо, углеводороды различного назначения через ферментацию, кислородную газификацию, алкоголиз [3-5].

С экономической точки зрения дизельное топливо, полученное на основе нефтяного сырья, имеет преимущество перед бензиновым за счет преимущественно низкого расхода. Биоизельное топливо, полученное на основе биомассы, имеет экологические преимущества (практически не содержат серы, канцерогенов) по сравнению с дизельным топливом полученное на основе нефти. В связи с этим данная работа посвящена получению биодизеля на основе растительной зеленой массы.

Существуют известные технологии получения биодизельного топлива взаимодействием растительного, животного сырья с низшими спиртами.

Одним из перспективных и новых видов сырья зеленой массы являются дикорастущие виноградники *Ampelopsis vitifolia Boiss* (AVB), произрастающие в основном Центральной Азии и Иране, плоды которых содержат до 28% масел, что делает их пригодными для использования в качестве исходного сырья синтеза биодизельного топлива [6].

Полученное масло из плодов растений AVB подвергают двойной переработке: 1-холодная экстракция бензином, 2- очистка масла от не гидролизующихся соединений, на ряду с другими стадиями: растворения, нейтрализация, упаривание. Двойная переработка необходима для увеличения концентрации глицеридов.

Методом газожидкостной хроматографии были определены глицериды масел взятой AVB культуры.

Таблица 1. ГЖХ – анализ жирных кислот состава масла AVB

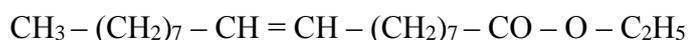
Образец	Содержание связанных органических кислот (в %)						
	Миристиновая к-та	Пальмитиновая к-та	Стеариновая к-та	Олеиновая к-та	Линоловая к-та	линоленовая к-та	Не идентифицированные к-ты
Масло AVB	2.70	7.84	4.96	57.30	23.89	1.05	2.26

Как видно из табл. 1, содержание связанных органических кислот вполне соответствует синтезу сложных эфиров. Для дальнейшего синтеза (сложных эфиров) биодизеля были использованы методы ацидолиза и алкоголиза.

Ацидолиз проводили с использованием оксидных катализаторов $AlCl_3$, $CaCl_2$, ZnO , PbO . Изучением кинетических параметров каждого образца был выделен наиболее селективный образец $AlCl_3$, на котором при температурном диапазоне 180-185°C селективность составила 63%, в то время как другие образцы достигают до 57% при прочих равных условиях.

Процесс алкоголиза проводили с использованием катализатора KOH при температурном диапазоне 200-210°C. Следующей стадией было разделение полученных сложных эфиров от глицерина с помощью центрифугирования.

Использование ИК-спектроскопии позволило определить, что более 57% семян AVB культуры свободных и связанных кислот составляет олеиновая кислота и основу полученных эфиров составляет соединение:



теплота горения которого соответствует стандарту биодизелей, и использовать его в качестве топлива для автомобилей с дизельными двигателями возможно без каких-либо адаптирующих добавок-присадок.

Дальнейший синергетический эффект наблюдался при одновременном использовании методов ацидолиза и алкоголиза для синтеза биодизеля.

Рассмотрим химизм процесса на рис. 1., как видно из схемы через метод ацидолиза высокомолекулярные карбоновые кислоты подвергаются алкоголизу, в то время как глицерин образованный методом алкоголиза подвергается ацидолизу, в результате чего образуются этиловые эфиры, жирные кислоты и триацилглицерин,

которые затем объединяются в единую смесь - биодизель. Синергетический эффект выразится более высококой теплотворностью полученной смеси и достигает до 26.56МДж/кг, в то время когда отдельно взятый триацилглицерин имеет теплотворность 21.84 МДж/кг, также наблюдается положительный эффект по производительности совмещенного процесса.

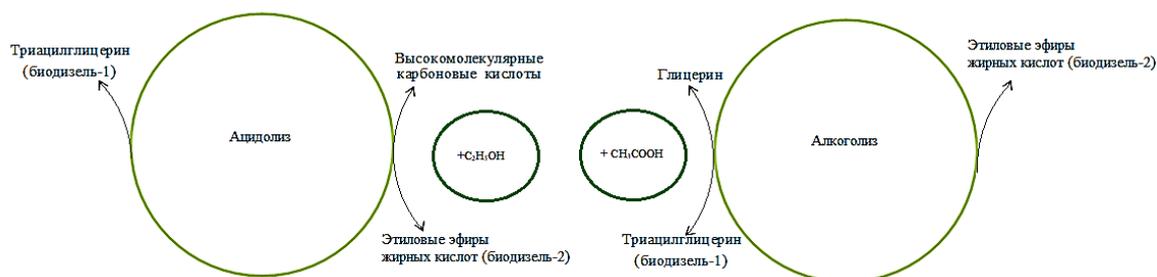


Рис. 1. Химизм технологии синтеза биодизеля совмещённым способом (алкоголиз +ацидолиз)

Таким образом разработанная новая технология автором [7] - синтез биодизеля на основе биомассы - растений АVB имеет преимущества по сравнению с традиционными методами синтеза биодизеля. Данную разработку можно рассматривать в перспективе в рамках промышленного масштабирования в регионах, где культура АVB произрастает в большом объеме.

Литература

1. Варфоломеев С.Д. Химия биомассы: биотоплива и биопластика. М.:Научный мир. 2017. 720 с.
2. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М., Будняк А.Д. Нефтехимия. 2016. Том 56. №3. С. 1
3. Мамедова Т.А., Талыбов А.Г., Андриященко Н.К., Аббасов В.М., Рустамов М.И. Процессы нефтехимии и нефтепереработки. Том 3. 2008. С. 140.
4. Azad K., Rasmus M. Energy Procedia. 2019. Vol. 160. P. 340.
5. Третьяков В.Ф., Илолов А.М., Будняк А.Д., Французова Н.А., Рагуткин А.В., Латышков А.А., Никоноров С.И. Нефтегазохимия. 2017. №3. С. 35.
6. Ибрагимов Д.Э., Зумратов А.Х. Материалы VI Нумановских чтений. 2009. С. 98.
7. Ибрагимов Д.Э. Химические и биохимические исследования органических компонентов экстракта некоторых растений Таджикистана. Автороферат. Душанбе. 2019. 58 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЦЕПТУРЫ ВЫСОКООКТАНОВОГО БЕНЗИНА С ПОМОЩЬЮ ТЕХНОЛОГИИ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ

Хахимов Р.В., Капустин В.М.

DETERMINING THE RECIPE OF HIGH-OCTANE GASOLINE USING THE ARTIFICIAL NEURAL NETWORK TECHNOLOGY

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

E-mail: khakimov.r@gubkin.ru

В настоящее время во всех отраслях промышленности идет активное внедрение новейших цифровых технологий. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность, наполненная высокотехнологичными процессами и производствами, не просто не исключение, а занимает одну из лидирующих позиций по объемам и глубине разработок в данной области. Практически все внедряемые информационные технологии направлены на решение основной задачи – это повышение эффективности переработки нефти и нефтепродуктов. Основная роль в решении этой проблемы отводится процессу компаундирования высокооктанового бензина, качество которого в конечном счете влияет на формирование финансовых характеристик продукции и экономику деятельности в целом. Наличие большого количества вовлекаемых в товарные бензины компонентов приводит к трудностям оптимизации процесса смешения.

Среди множества внедряемых или уже используемых технологий, таких как использование блокчейн-систем для распределенной обработки больших данных, создание цифровых двойников и BIM-моделей при проектировании, строительстве и эксплуатации объектов нефтепереработки и нефтехимии, использование баз данных реального времени для превентивного мониторинга состояния оборудования и пр., наиболее интересными для исследования и наименее изученными до сих пор являются технологии искусственного интеллекта и искусственных нейронных сетей, позволяющих анализировать и обрабатывать большие массивы данных, а также создавать различные прогнозные модели с помощью возможности машинного обучения. Поэтому для решения такой многофакторной и многокритериальной задачи оптимизации, как компаундирование, были проведены исследования технологий искусственных нейронных сетей и методы ее применения для определения рецептуры высокооктанового бензина.

На сегодняшний момент в России выпуск высокооктанового бензина, удовлетворяющего всем требованиям по нормативно-правовым документам, невозможен без добавления в его состав октаноповышающих добавок. Самыми

распространенными из них являются оксигенаты [1], а именно МТБЭ (метил-трет-амиловый эфир), ТАМЭ (метил-трет-амиловый эфир) и биоэтанол, последний из которых практически не используется в качестве добавки [2]. В настоящий момент самой распространённой добавкой, применяемой в России, является МТБЭ, но во многих европейских странах и в США он запрещен, т.к. было установлено, что при попадании в почву загрязняет подземные воды и значительно ухудшает экологическую ситуацию [3]. Поэтому исходя из вышеперечисленных факторов в качестве объекта анализа были выбраны автомобильные бензины в смеси с ТАМЭ.

Существует довольно много исследований, посвященных оптимизации процесса компаундирования путём разработки различных математических моделей. Подавляющее большинство из них направлено на выявление зависимостей между октановыми числами углеводородных смесей и различными физико-химическими свойствами [4,5,6]. В отличие от проделанных ранее исследований в основу данной работы был заложен комплексный анализ взаимодействия всех основных характеристик каждого компонента товарного бензина. В результате проведенных исследований было разработано специальное программное обеспечение, в которое был внедрен написанный алгоритм обработки данных на основе технологии искусственных нейронных сетей. В качестве обучения данной системы на её вход были поданы значения основных характеристик компонентов высокооктановых бензинов, реперные точки этих значений в соответствии с требованиями по качеству и известные рецептуры, которые в том или ином процентном соотношении содержат данные компоненты. Для корректной обработки данных потребовалось 12 итераций и массив данных из 120 элементов. В результате процедуры машинного обучения с помощью специальных алгоритмов технологии искусственных нейронных сетей, заложенных в программном обеспечении, сама система построила зависимости, по которым в дальнейшем можно было определить соответствующую требованиям рецептуру автомобильного бензина исходя из имеющегося состава компонентов.

Данная система прошла апробацию на нескольких российских НПЗ и продемонстрировала корректную работу и хорошие результаты с максимальной погрешностью в 1.2 %.

Литература

1. ГОСТ Р 54282-2010 Бензин. Определение оксигенатов методом газовой хроматографии с селективным пламенно-ионизационным детектированием по кислороду.

2. Капустин, В.М. Оксигенаты в автомобильных бензинах / Капустин В.М., Карпов С.А., Царев А.В.—М.: КолосС, 2011.—336 с.
3. State Actions Banning MTBE (Statewide) (Report). Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency (EPA). August 2007.
4. Albahri T.A., Riazi M.R., Alqattan A.A. Octane number and aniline point of petroleum fuels. 22th ACS National Meeting. Boston. 2002. Vol. 47. Iss.2. P.710-711.
5. Nikolaou N., Papadopoulos C.E., Gaglias I.A., Pitarakis K.G. A new non-linear calculation method of isomerization gasoline research octane number based on gas chromatographic data. Fuel. 2004. Vol. 83. Iss. 4-5. P.517-523.
6. Rohrback B.G. Computer-assisted rating of gasoline octane. Trends in Analytical Chemistry. 1991. Vol. 10. Iss. 9. P.269-271.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО
СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕОЛИТОВ ТИПА MFI,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ**

Карavaев А.А.¹, Локтев А.С.^{1,2,3}, Митиненко А.С.², Молчанова А.А.², Дедов А.Г.^{1,2,3}

**PRODUCTION OF PETROCHEMICALS FROM RENEWABLE RAW MATERIALS
USING MFI-TYPE ZEOLITES SYNTHESIZED BY HYDROTHERMAL-
MICROWAVE METHOD**

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

E-mail: alexander.karavaev@ips.ac.ru

² *РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва*

³ *Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва*

Разработка процессов получения ценных полупродуктов нефтехимии, в частности олефинов C₂-C₄ и ароматических углеводородов C₆-C₈ (бензол-толуол-ксилольной фракции) из возобновляемого сырья является актуальной стратегической задачей. В последние годы возрастающее внимание исследователей привлекает использование в качестве возобновляемого сырья алифатических спиртов (изобутанола и н-бутанола), которые могут быть получены из биомассы [1-4]. Также перспективным сырьем является этилацетат, который может быть получен из продуктов переработки растительного сырья – этанола [5,6] и уксусной кислоты [7,8]

В настоящей работе впервые изучены превращения изобутанола, н-бутанола и этилацетата с использованием катализаторов на основе цеолитов типа MFI, синтезированных ускоренным гидротермально-микроволновым методом. Были синтезированы цеолиты MFI с кремнеземным модулем 40, 60 и 136 как в натриевой форме с последующим переводом в протонную форму, так и непосредственно в водородной форме. Синтез цеолитов проводили в микроволновой системе Berghof SpeedWave – 4. Промотирование цеолитов осуществляли совместно ионами цинка и хрома методом полного влагопоглощения. Содержание каждого из металлов в полученных катализаторах составило 1% масс. Синтезированные материалы были охарактеризованы методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, термопрограммированной десорбции аммиака. Эксперименты проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 320-600°C при различных скоростях подачи сырья.

Синтезированный непосредственно в водородной форме цеолит с кремнеземным модулем 60 (HMFI60), испытанный в превращении изобутанола, показал выход олефинов C₂-C₄ - 48 мас.%, в том числе выход пропилена 23 мас.% и бутенов 11

мас.%. При конверсии н-бутанола на том же катализаторе выход олефинов C₂-C₄ достигал 56 мас.%, выход пропилена составил 24 мас.%, выход бутенов – 18 мас.%.

Промотированные цинком и хромом катализаторы с кремнеземным модулем 40 и 60 позволили получить из н-бутанола и изобутанола ароматические углеводороды с выходом до 31 мас.% причем выход БТК достигал 29-30 мас.%.

При превращении этилацетата на непромотированном и промотированном Zn и Cr цеолите с кремнеземным модулем 40 получен жидкий катализат, в котором содержание ароматических углеводородов достигало 100%, а содержание БТК 91-93%.

Результаты работы показывают, что катализаторы на основе цеолитов типа MFI, синтезированных гидротермально-микроволновым методом, позволяют получать из продуктов переработки возобновляемого сырья – изобутанола, н-бутанола, этилацетата ценные полупродукты нефтехимии. Цеолиты в протонной форме преимущественно превращают изобутанол и н-бутанол в олефины C₂-C₄ с преобладанием пропилена. Совместное введение цинка и хрома повышает селективность образования ароматических углеводородов.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (гранты №19-03-00343 и №20-03-00492) за финансовую поддержку работы.

Литература

1. Hammer S.C., Knight A.M, Arnold F.H. Current opinion in sustainable and green chemistry. 2017. Vol. 7. P. 23.
2. Brustad E.M., Arnold F.H. Current Opinion in Chemical Biology. 2011. V. 15. P. 201.
3. Lin Y.S., Wang J., Wang X. et al. Chinese Science Bulletin. 2011. Vol. 56, N. 14, P. 1422.
4. Ou J., Xu N., Ernst P. et al. Process Biochemistry. 2017. Vol. 62. P. 144.
5. Lopez P.C., Feldman H., Mauricio-Iglesias M. et al. Biomass and Bioenergy. 2019. V. 127. 105296.
6. Ngamsirisomsakul M., Reungsang A., Liao Q. et al. Renewable Energy. 2019. V. 141. P. 482.
7. Gao X., Zhang Q., Zhu H. Bioresource Technology. 2019. V 282. P. 197.
8. Vashisht A., Thakur K., Kauldhar B.S. et al. Science of the Total Environment. 2019. V. 690. P. 956.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОКСИГЕНАТОВ В ТОВАРНЫХ АВТОБЕНЗИНАХ

Капустин В.М., Хакимов Р.В.

MODERN PROBLEMS OF OXYGENATES USING IN COMMERCIAL GASOLINES

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

E-mail: vmkapustin@mail.ru

Настоящие процессы нефтепереработки не позволяют получать автобензины EURO-5 с октановым числом 95 по исследовательскому методу без использования высокооктановых добавок. Базовые бензины процессов каталитического крекинга и риформинга не обеспечивают необходимый высокий октан, учитывая ужесточенные требования по содержанию аренов и олефинов [1]. Процессы алкилирования изобутана олефинами и изомеризация легкой бензиновой фракции (н.к. – 62°C) подходят по содержанию олефинов и аренов для включения их бензиновых фракций в товарные бензины, но тем не менее не дотягивают до октанового числа 95 без применения высокооктановых добавок [2].

В настоящее время в мире в качестве высокооктановых добавок, в основном, используют оксигенаты (табл. 1). Первое место в мире из добавок занимает производство биоэтанола. По итогам 2019 года производство составило около 130 млн. тонн. Если учесть, что автобензина было выработано чуть более 1 млрд. тонн, то относительно него производство биоэтанола составило около 10%. Все остальные добавки имеют существенно более низкие показатели.

Таблица 1. Физико-химические свойства некоторых оксигенатов

Показатель	Базовый бензин	Метанол	Этанол	МТБЭ	ТАМЭ
Плотность при 20°C, кг/м ³	700-780	791	789	746	770
Октановое число:					
- по моторному методу	75-85	94	92	102	99
- по исследовательскому методу	75-95	111	108	118	112
Содержание кислорода, % масс.	-	50	35	18	16

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) в качестве высокооктановой добавки уверенно занимает второе место в мире. При этом в США данный эфир запрещен как яд, т.к. попадая в воду даже в количестве 1 ppm загрязняет реки и водохранилища. В Европе МТБЭ пока востребован, а в России уверенно держит пальму первенства (производство МТБЭ составляет около 1300 тыс. тонн в год). Вторая в России по значимости

высокооктановая добавка – это метил-tert-амиловый эфир (ТАМЭ), производство которого составляет более 150 тыс. тонн в год. Биоэтанол в нашей стране не пользуется популярностью, потому что НПЗ не хотят его использовать по причине гигроскопичности (забирает пары воды из воздуха) и наличие способности очищать бензиновые резервуары от грязевых отложений [3]. Самое рациональное применение биоэтанола на базах нефтепродуктов и на автозаправочных станциях (на примере использования данной добавки в США).

Для России данная проблема в настоящее время является самой актуальной. В последние годы Россия вышла на одно из первых мест по производству зерна. В 2020 году ожидается урожай более 120 млн. тонн. При этом в результате недостатка зернохранилищ и элеваторов ежегодно погибает более 10 млн. тонн зерна. Сегодня правительство РФ разрешило вводить биоэтанол в автобензины в количестве 5 мас.% без акцизов, но не предусмотрело меры поддержки продвижения данного продукта. Однако различными мероприятиями можно довести содержание биоэтанола до 9 мас.% в бензине [4]. Использование биоэтанола обеспечило бы прибавку практически 4 млн. тонн высокооктанового товарного бензина в год, если не учитывать МТБЭ. Если использовать МТБЭ, то более 3 млн. тонн товарного бензина в год. Даже если сегодня существует профицит бензина в России, то применяя биоэтанол можно рассмотреть и продумать варианты экспорта высокооктанового автобензина с кислородсодержащими добавками [5].

В настоящее время в различных регионах России имеются нереализованные производства этанола, которые можно перестроить на получение технической добавки к бензинам. Хотелось бы отметить, что это и большая социальная задача, т.к. в результате реализации такой программы можно увеличить количество рабочих мест в стране – от сбора урожая зерновых до производства биоэтанола и бензина с кислородсодержащими добавками. Наряду с использованием биоэтанола, МТБЭ и ТАМЭ, метанол также мог бы быть использован как прекрасная высокооктановая добавка. Несмотря на свою гигроскопичность, он активно используется в качестве высокооктановой добавки в Китае и ряд частных компаний пробуют метанол в России.

Заключение:

1. В РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина совместно с учеными АО «ВНИИ НП» и ИНХС РАН проведены ряд исследований по введению оксигенатов в товарный бензин;

2. Показано, что биоэтанол, МТБЭ, ТАМЭ, метанол в различных концентрациях в смеси существенно увеличивают октановое число товарных бензинов;
3. Утверждены технические условия на использование данных смесей;
4. Необходимо создать региональный проект эффективного использования оксигенатов в товарных бензинах.

Литература

1. Капустин В.М. Производство бензинов. – М.: Химия, 2015. - 254с.
2. Данилов А.М. Применение присадок в топливах – М.: Мир, 2005. – 288с.
3. Емельянов В.Е., Скворцов В.Н. Моторные топлива – М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2006. – 192с.
4. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей – М.: Химия, 2004. – 455с.
5. Хаджиев С.Н., Капустин В.М., Максимов А.Л. и др. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2014, №9, с.3-10.

ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФИДА НИКЕЛЯ

Голубева М.А., Максимов А.Л.

HYDROPROCESSING OF BIOREFINERY PRODUCTS USING NICKEL PHOSPHIDE BASED CATALYSTS

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

E-mail: vinnikova@ips.ac.ru

Эффективная переработка биомассы в топлива и химические вещества с добавленной стоимостью является актуальной задачей мирового научного сообщества. Переработка биомассы осуществляется с применением физико-химических, термохимических и биохимических методов, при этом образуются различные кислородсодержащие соединения (фенолы, фураны, кислоты, кетоны и т.д.) [0]. В качестве катализаторов гидропревращений кислородсодержащих соединений обычно используют нанесенные и нанесенные благородные металлы, неблагородные переходные металлы, их сульфиды, реже фосфиды и карбиды.

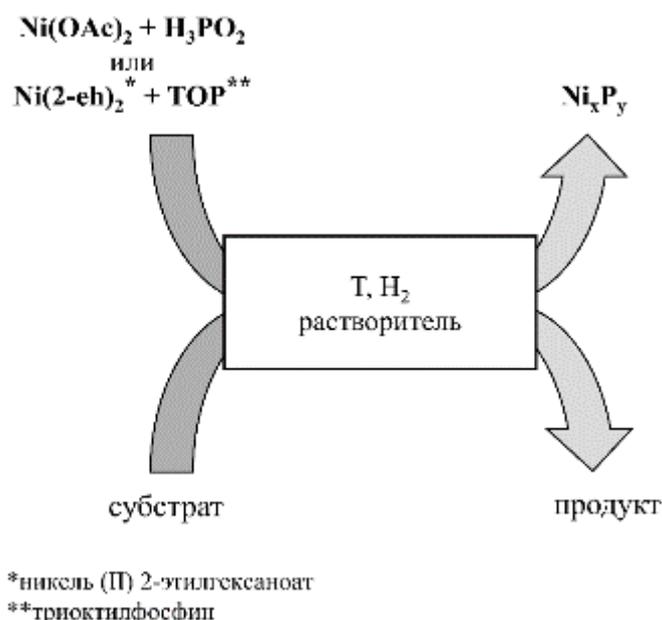


Рис. 1. Схема получения катализаторов на основе фосфида никеля *in situ*

Ранее [0] был предложен подход к синтезу сульфидных катализаторов *in situ* непосредственно в реакционной среде для процессов превращения углеводородного сырья в сларри-системах. В настоящей работе данный подход был применен к синтезу катализаторов на основе фосфида никеля. Катализаторы были синтезированы *in situ* из водорастворимых и маслорастворимых предшественников в процессе гидропревращений кислородсодержащих субстратов (Рис. 1). Полученные катализаторы

были проанализированы комплексом физико-химических методов, таких как: рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и температурно-программируемая десорбция аммиака (NH_3 -ТПД).

Было показано, что в зависимости от условий реакции, типа используемого предшественника катализатора, а также используемого растворителя, могут образовываться разные фазы фосфида никеля: Ni_2P и Ni_{12}P_5 . Также на поверхности синтезированных фосфидов присутствуют группы, соответствующие фосфатам никеля и обладающие кислотностью. Причем кислотность фосфидов, синтезированных из водорастворимых предшественников (45 мкмоль/г), оказывается выше кислотности фосфидов, синтезированных из маслорастворимых предшественников (6 мкмоль/г).

В качестве субстратов для гидропревращений с использованием катализаторов, синтезированных на основе фосфида никеля *in situ*, были выбраны относящиеся к трем базовым типам соединения, содержащиеся в биосырье: жирные кислоты (производные растительных масел), гваякол (низкомолекулярный продукт деструкции лигнина), фурфурол и левулиновая кислота (производные целлюлозы и гемицеллюлозы). Гидропревращения проводились в разбавленных растворах при температурах 250-360°C, начальном давлении водорода 5 МПа, времени реакции 0.5-8 ч. Тип продуктов реакции зависел не только от условий, но и от используемых предшественников катализатора, а также от растворителя.

Работа частично выполнена в рамках Государственного задания ИИХС РАН.

Литература

1. Faaij A., Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang. 2006. Vol. 11. P. 343–375.
2. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х., Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351.

КРЕМНЕЗЕМНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА ДЛЯ АДСОРБЦИИ БЕЛКОВ**Эльтеков А.Ю.****MESOPOROUS SILICA SIEVES FOR PROTEIN ADSORPTION**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва*

E-mail: a.eltekov@gmail.com

Изучение адсорбции биополимеров пористыми кремнеземами представляет значительный интерес для возможности определения конформации макромолекул этих биополимеров в объемном растворе.

В данной работе изучена адсорбция бычьего сывороточного альбумина (БСА) из водных растворов кремнеземными молекулярными ситами. Эксперименты проводились при 293 и 313К с целью оценки размеров самоорганизованных структур макромолекул белков в объемном растворе, а также влияния температуры на адсорбционное поведение макромолекул белков.

Использовали глобулярный белок - бычий сывороточный альбумин (БСА) (Serva, Германия) с молекулярной массой 67000 и размером глобул 11.6 x 2.7x 2.7 нм без дополнительной обработки. В качестве растворителя использовали дважды дистиллированную воду. В качестве молекулярных сит использовались коммерческие силикагели КСМ, КСК2, СО95, силохром С80 и пористые стекла ПС. Для адсорбционных опытов 0.1-0.5 г образца кремнезема (предварительно высушенного в вакуумной камере при 373К в течение 2 ч) и 5 мл водного раствора белка исходной концентрации смешивали в ампулах по 10 мл. Ампулы герметизировали и выдерживали в термостате при постоянной температуре до установления адсорбционного равновесия. Концентрацию водного раствора белка до и после адсорбции измеряли с помощью жидкостного интерферометра. Избыточную адсорбцию n рассчитывали по формуле $n = (C_0 - C)V/mS$, где C_0 и C -исходная и равновесная концентрации водного раствора белка, соответственно, V -объем водного раствора белка, m и S -масса и удельная поверхность кремнеземного адсорбента [1, 3].

В Табл. 1. приведены максимальные величины адсорбции БСА из водных растворов кремнеземными молекулярными ситами при 293 и 313 К. Максимальные величины адсорбции в значительной степени определяются размером пор изученных кремнеземов. Тот факт, что избыточная адсорбция БСА из водных растворов на отрицательно заряженной поверхности пористого кремнезема отрицательна, можно объяснить электростатическим отталкиванием белковых макромолекул и ситовым

эффектом (отрицательно заряженные сольватированные макромолекулы БСА, средний размер которых при 313К превышает 11 нм, не могут проникнуть в поры образца кремнезема КСК2). Из-за этого в порах накапливаются молекулы воды, что приводит к увеличению концентрации макромолекул БСА в объемном растворе. Ситовые эффекты наблюдались и при взаимодействии высокомолекулярных молекул полистирола с мезопористыми кремнеземами [2, 3].

Табл. 1. Максимальные величины адсорбции БСА (мг/м²) на кремнеземных сорбентах из водных растворов при 293 и 313 К.

SiO ₂	КСМ	КСК2	ПС2	ПС3	ПС4	С80	ПС7	СО9	ПС12	ПС16
$d_{пор}$, нм	3	14	20	30	41	55	70	80	120	160
T, K										
293	-0.01	0.015	0.18	0.72	1.05	1.07	1.16	1.17	1.13	1.15
313	0.01	-0.01	0.41	0.78	1.14	1.18	-	-	1.17	1.13

Изучение адсорбции БСА из водных растворов кремнеземными молекулярными ситами позволило оценить влияние пористой структуры на самоорганизацию макромолекул белка. Сравнение видимых размеров белковых макромолекул, рассчитанных по изотермам адсорбции и полученных по рентгеноструктурным данным, позволяет предположить, что образуются адсорбционные слои, прочно (необратимо) связанные с поверхностью вблизи отверстий пор. Эти слои препятствуют или полностью блокируют миграцию макромолекул в полости размером менее 20 нм для БСА. Самоорганизация адсорбционных слоев может быть обусловлена гидратными взаимодействиями гидрофобных групп макромолекул и электростатическими взаимодействиями, приводящими к образованию электрического двойного слоя. Эффективные размеры макромолекул, рассчитанные без учета толщины адсорбционных слоев и электростатического отталкивания, могут быть завышены в 2-3 раза. Рассмотрен вклад ассоциации белковых молекул, накопленных вблизи отверстий мезопор в адсорбенте.

Литература

1. Эльтекова Н.А., Эльтеков А.Ю. Физикохимия поверхности и защита материалов 2010. Том 46. С. 56.
2. Eltekov A.Yu. J. Chromatography A. 2005. Vol. 1100. P. 15.
3. Eltekov A.Yu., Eltekov Yu.A. Sorption and Chromatography Processes 2018. Vol. 18. P. 810.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРА НА АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННОГО IN SITU СУЛЬФИДНОГО Ni-W КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ

Кучинская Т.С.¹, Мамян Л.Г.², Князева М.И.¹

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE PRECURSOR ON THE ACTIVITY OF THE IN SITU OBTAINED SULFIDE NI-W CATALYST IN THE PROCESS OF HYDRODEOXYGENATION

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

E-mail: kuchinskaya@ips.ac.ru

² *РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва*

Постоянно растущий спрос на энергетические ресурсы, истощение ископаемых видов топлива, экологические проблемы – все это способствует разработке методов получения топливных продуктов, а также ценных химических соединений из альтернативных видов сырья. Благодаря своей распространенности возобновляемая лигниноцеллюлозная биомасса на данный момент особенно привлекает внимание исследователей [1].

Лигниноцеллюлоза состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, содержание которых составляет 40-60, 20-40 и 10-25 мас.%, соответственно [2]. В отличие от целлюлозы и гемицеллюлозы, лигнин состоит из трех фенилпропановых единиц, а именно гваяцилпропановых, сингилпропановых и гидроксифенилпропановых, которые связаны между собой связями С-О и С-С [3]. Благодаря своей структуре и схожести по компонентному составу с нефтью он отлично подходит для производства жидкого топлива. Одними из производных лигнина являются димеры, представляющие собой смесь дибензилового, дифенилового и бензилфенилового эфира. Кислородсодержащие соединения приводят к химической и термической нестабильности, повышению кислотности и склонности к полимеризации получаемого сырья. Поэтому необходимо проведение дополнительной стадии обработки сырья – гидрооблагораживания, что позволит использовать бионефть в качестве замены нефтепродуктов, а также в качестве ценного для промышленности химического сырья. Гидродеоксигенация считается оптимальным и эффективным способом удаления кислородсодержащих соединений наряду с преобразованием лигнина в такие энергоносители, как, например, циклоалканы.

Широкое применение в процессах гидродеоксигенации как модельных соединений бионефти, так и реального сырья нашли традиционные катализаторы гидроочистки нефти – сульфидированные NiMo и CoMo, NiW. Необходимо отметить, что большинство работ по применению NiW катализаторов посвящено изучению

нанесенных сульфидных катализаторов в реакциях гидродеоксигенации модельных компонентов бионефти [4]. По сравнению с широко освещенными в литературе Ni(Co)Mo сульфидными системами, ненанесенные NiWS катализаторы менее изучены. В качестве субстрата, моделирующего один из димеров лигнина, в данной работе был выбран дифениловый эфир [5].

Изучение процесса гидродеоксигенации проводили на примере модельной смеси 10% раствора дифенилового эфира в октане, а в роли катализатора использовали полученный *in situ* NiWS катализатор. Его получали из двух различных прекурсоров – тиосолей составов $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ и $[(\text{Ph})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$. Каталитические эксперименты проводились при 360 и 380°C, при давлении 1.0 МПа, 3.0 МПа 5.0 МПа, 7 МПа, в течение 2, 5, 7, 10 часов. Качественный и количественный анализ продуктов реакции был проведен методами хромато-масс спектрометрии и газовой хроматографии.

В данной работе было изучено влияние нескольких факторов на степень превращения дифенилового эфира, а именно: влияние природы используемых прекурсоров; изменение соотношения катализатор:субстрат; изменение температуры реакции; изменение давления; изменение времени проведения экспериментов.

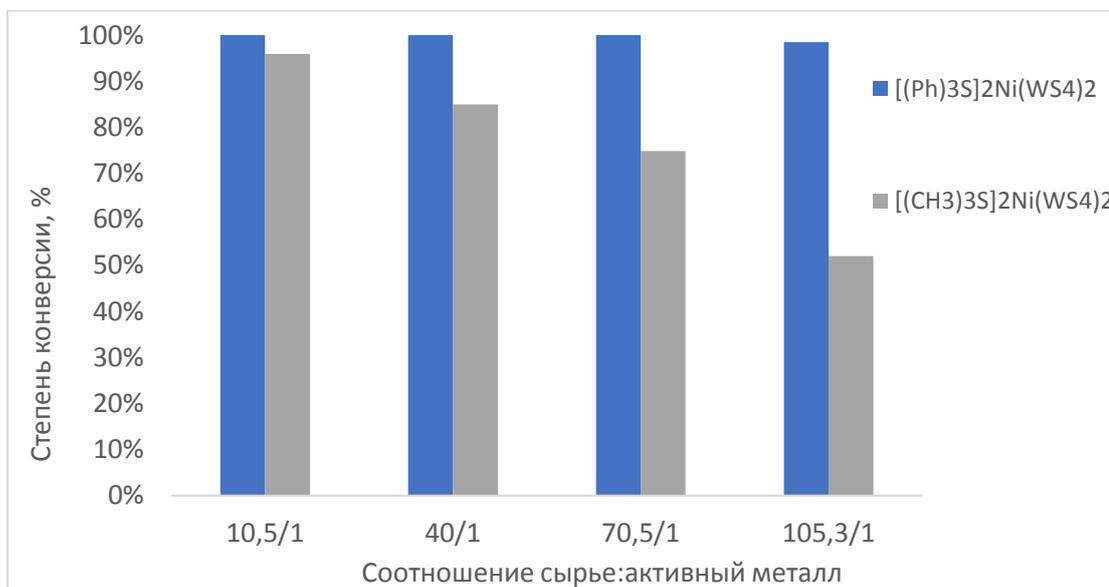


Рис. 1. Сравнение конверсии дифенилового эфира в зависимости от природы прекурсора в процессе гидродеоксигенации при 380°C, 5 МПа, 5 ч.

На катализаторах, полученных путем деструкции прекурсора состава $[(\text{Ph})_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ конверсия дифенилового эфира в реакции гидродеоксигенации выше, чем на катализаторах, полученных из $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$, что подтверждается ранее проведенными исследованиями [6].

Литература

1. Panwar N.L., Kaushik S.C., Kothari S. *Renew Sustain Energy Rev.* 2011. Vol. 15. P. 1513–1524.
2. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. *Fuel.* 2007. Vol. 86. P. 1781–1788.
3. Sun Z., Fridrich B., de Santi A., Elangovan S., Barta K. *Chem. Rev.* 2018 Vol. 118. P. 614-678.
4. Echeandia S., Arias P.L., Barrio V.L., Pawelec B., Fierro J.L.G. *Appl. Catal. B Environ.* 2010. Vol. 101. P. 1–12.
5. Chen X., Guan W., Tsang C-W., Hu H., Liang C. *Catalysts.* 2019. Vol. 9(6) P. 488.
6. Князева М.И., Панюкова Д.И., Кучинская Т.С., Куликов А.Б., Максимов А.Л. *Наногетерогенный катализ.* 2019. Том 4. №2. С. 96-103.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ КОМПОНЕНТОВ БИОНЕФТИ,
ГИДРИРОВАННЫХ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ****Кузнецов П.С., Пантелеева Я.А., Дементьев К.И.****CATALYTIC CRACKING OF BIOOIL HYDRATED UNDER MILD CONDITIONS***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**E-mail: pkuznetsov@ips.ac.ru*

На сегодняшний день перспективной заменой ископаемого сырья для производства топлив и продуктов нефтехимии представляется биомасса растений [1]. Наиболее отработанным в промышленности способом переработки биомассы является её пиролиз с получением биогаза и жидкого продукта пиролиза, т.н. бионефти. Бионефть состоит преимущественно из смеси кислородсодержащих соединений с большим содержанием воды [2], что затрудняет ее использование в качестве топлива. Поэтому бионефть необходимо подвергнуть дальнейшей переработке с получением углеводородов бензинового и дизельного ряда, а также лёгких олефинов. Наиболее перспективным является вовлечение бионефти в процесс каталитического крекинга совместно с нефтяным сырьем [3]. Однако такой способ осложняется высокой склонностью сырья к коксованию даже при небольшом нагреве. Таким образом, необходимо проведение дополнительного этапа гидрирования продуктов термического пиролиза биомассы, что позволяет увеличить стабильность вводимого сырья за счет удаления из него наиболее лабильных кислородсодержащих групп.

В данной работе исследовано влияние предварительной стадии гидрооблагораживания продукта пиролиза растительной биомассы на показатели каталитического крекинга. Крекинг проводили на лабораторной установке с проточным реактором и стационарным слоем промышленного цеолитного катализатора. Установлены закономерности изменения выхода основных продуктов крекинга при превращении вакуумного дистиллята (ВД), бионефти и продуктов ее гидрооблагораживания при различных условиях. Крекинг фракций проводился в исходном виде и в виде добавки жижки и гидрооблагороженной жижки к ВД в количестве 5 мас. %.

Крекинг жижки и ее гидрооблагороженных продуктов приводит к образованию СО и СО₂, что связано с протеканием деоксигенции кислородсодержащих соединений, при этом общий выход газовых продуктов в сравнении с ВД различается незначительно, на ±5%. Выход оксидов углерода уменьшается с увеличением жесткости предварительного гидрооблагораживания с 22 мас. % до 12 мас. %, что свидетельствует об удалении более половины исходного кислорода из бионефти на стадии

предварительной обработки. Образование оксидов сопровождается снижением выхода более ценных газовых продуктов ББФ и ППФ с 21 мас.% до 2–5 мас.%, поэтому использование исходной и гидрированной жижки нецелесообразно.

При сравнении материального баланса можно отметить, что введение бионефти в любом виде практически не влияет на выход жидких продуктов. Жидкие продукты представлены, в основном, бензиновой фракцией, практически не отличающейся по групповому составу от бензина крекинга ВД. Также выход кокса остаётся в допустимых пределах, что указывает на возможность ввода биосырья в таком виде. Кислородсодержащих соединений в продуктах крекинга не обнаружено, что может быть связано с протеканием перераспределения водорода между углеводородами и оксигенатами с насыщением последних и отщеплением кислорода в виде воды.

Существенных отличий в выходе олефинов C_2-C_4 не выявлено. Суммарный выход ППФ и ББФ варьируется в диапазоне 19.0-19.6 мас.%, что укладывается в пределы погрешности эксперимента.

Таким образом, введение бионефти в ВД в количестве до 5 мас.% не влияет на показатели крекинга. Такой подход может быть использован на современных промышленных установках.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИИХС РАН.

Литература

1. Peng J., Chen P., Lou H., Zheng X. *Bioresource Technology*. 2009. Vol. 100. P. 3415.
2. Marsman J.H., Wildschut J., Mahfud F., Heeres H.J. *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1150. P. 21.
3. Shoun C., Lin W., Julson J., Kasiviswanathan M. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017. Vol. 74. P. 146.

АКТИВНОСТЬ Ni-W-S И Co-Mo-S КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ГВАЯКОЛА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ**Мамян Л.Г.^{1,2}, Кучинская Т.С.¹, Максимов А.Л.¹****ACTIVITY OF NI-W-S AND CO-MO-S CATALYSTS IN THE PROCESS OF HYDRODEOXYGENATION OF GUAYACOL IN THE PRESENCE OF WATER**¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*² *РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва**E-mail: mamyan@ips.ac.ru*

Глобальное потепление, энергетический кризис и истощение мировых запасов сырой нефти – это лишь некоторые из причин, которые способствуют поиску более экологических методов решения проблемы удовлетворения постоянно растущего спроса на энергетические ресурсы.

В качестве альтернативного источника энергии может выступать биотопливо, главным преимуществом которого является его возобновляемость. Одним из перспективных видов биотоплива являются отходы сельского и лесного хозяйства – биомасса, и получаемая из нее бионефть.

Ограниченность применения бионефти для замены нефти и химического сырья обусловлена высокой вязкостью, большим содержанием кислорода и ее термической нестабильностью. [1] Для решения этих проблем используют процессы гидрооблагораживания, в частности гидродеоксигенацию (ГДО).

В данной работе на примере 10% раствора гваякола в октане было изучено влияние воды на активности сформированных *in situ* сульфидных катализаторов. В качестве катализаторов использовали Ni-W-S и Co-Mo-S, которые были получены разложением маслорастворимых прекурсоров $[\text{TPhS}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ и $[\text{TPhS}]_2\text{Co}(\text{MoS}_4)_2$ непосредственно в реакционной смеси. Одной из проблем при ГДО бионефти является дезактивация сульфидных катализаторов, из-за присутствия в перерабатываемом сырье воды, а в бионефти ее содержание достигает 30 мас.% [2] Выявление закономерностей влияния воды на активность каталитических систем было изучено добавлением 5 мас.% и 10 мас.% воды. Показано, что даже при добавлении 10% воды катализатор продолжает работать, что соотносится с литературными данными[3]. Исследования проводили в реакторе периодического действия автоклавного типа. В качестве сульфидирующего агента была выбрана элементная сера 0.5 мас.%. Для формирования Ni-W-S и Co-Mo-S наночастиц соответствующие прекурсоры $[\text{TPhS}]_2\text{Ni}(\text{WS}_4)_2$ и $[\text{TPhS}]_2\text{Co}(\text{MoS}_4)_2$ помещались в реактор к 10% раствору гваякола в октане с добавлением воды, после чего система герметизировалась и заполнялась водородом до 5 МПа. При постоянном

перемешивании нагревали до 350°C на протяжении 5 часов. Качественный и количественный состав продуктов определяли методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии. В результате конверсия достигала более 98%, что проиллюстрировано на рис. 1.

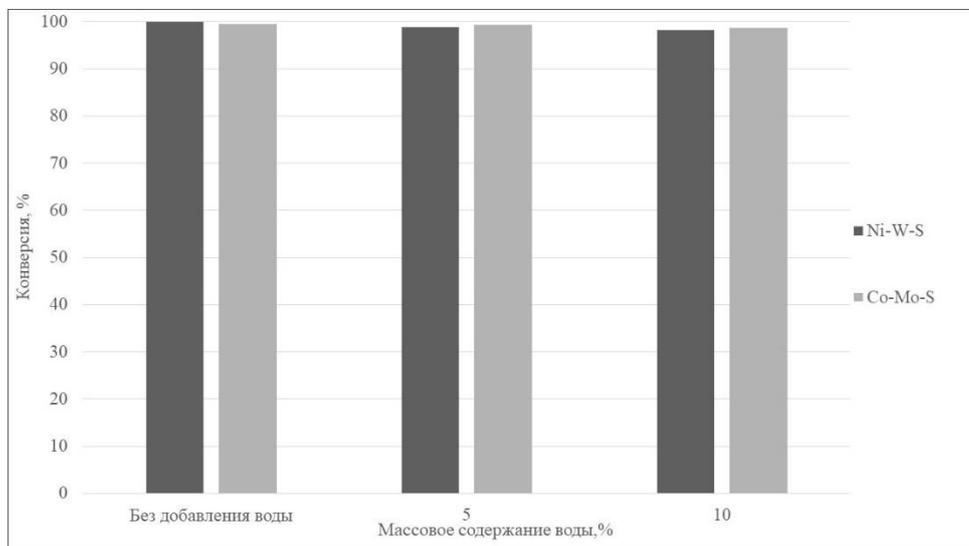


Рис. 1. Зависимость конверсии гваякола от добавления воды. Условия протекания процесса 350°C, 5 МПа, 5ч.

Селективность основных продуктов представлена на рис. 2. С увеличением содержания воды в системе селективность образования циклогексана на Ni-W-S уменьшается, а фенолов возрастает, что может свидетельствовать о ухудшении активности каталитической системы. Существенных изменений в Co-Mo-S системе не было выявлено.

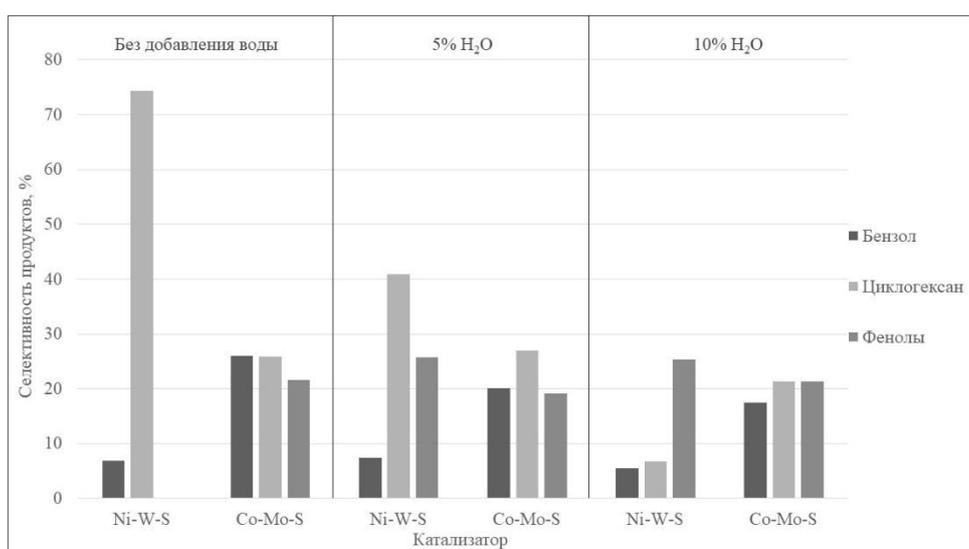


Рис. 2. Зависимость селективности продуктов реакции от добавления воды. Условия протекания процесса 350°C, 5 МПа, 5ч.

Таким образом, сульфидные Ni-W и Co-Mo катализаторы были получены *in situ* из солей-прекурсоров в модельной смеси и оказались активны в процессе ГДО в присутствии воды.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХХС РАН.

Литература

1. Zhang, Q., Chang, J., Wang, T.J., Xu, Y., Petrochemical Technology 2006. Vol. 35 (5). P. 493–498.
2. Si Z., Zhang X., Wang C., Ma L., Dong R. Catalysts. 2017. Vol. 7.
3. Kniازهva M. I., Kuchinskaya T. S., Erasheva A. S. Petroleum Chemistry. 2021. Vol. 1. P. 1–6.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ПОРИСТЫМ КОНДЕНСЕРОМ

Голубев Г.С.¹, Борисов И.Л.¹, Еремеев И.С.¹, Шалыгин М.Г.¹, Василевский В.П.¹,
Воротынцев И.В.², Волков А.В.¹

CONCENTRATION OF SALT SOLUTIONS BY MEMBRANE DISTILLATION WITH A POROUS CONDENSER

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

E-mail: golubevgs@ips.ac.ru

² *Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.
Алексеева, Нижний Новгород*

На сегодняшний день существует значительное количество территорий, подверженных негативному антропогенному воздействию в результате хозяйственной деятельности и различных чрезвычайных ситуаций, а также складированию и захоронению бытовых и производственных отходов. В РФ в настоящее время функционирует свыше 170 тысяч опасных производственных объектов. Негативной тенденцией является увеличение количества отходов, которые не вовлекаются во вторичный хозяйственный оборот, а направляются на длительное размещение. Наиболее подверженная к загрязнению среда – водная. Выброс промышленных и бытовых отходов несет за собой настоящую экологическую катастрофу, что делает очистку сточных вод сложной и актуальной задачей на сегодняшний день.

Основные технические решения по одновременному удалению различных минеральных загрязнителей из водных стоков на крупных промышленных объектах базируются на процессах фильтрации [1]. В то же время, стоит отметить, несмотря на эффективность баромембранных способов очистки – обратный осмос, нанофильтрация – в зависимости от солесодержания очищаемой воды, объем концентрата (вторичный отход) может составлять до 50% и более от исходного объема сырья. Кроме того, движущая сила в этих процессах создается за счет перепада давления на мембране. Так, при опреснении морской воды обратным осмосом давление может достигать 40-60 атм.

Альтернативным вариантом снижения солесодержания очищаемой воды является термоградиентный мембранный способ – мембранная дистилляция (МД), которая реализуется при атмосферном давлении, и движущая сила которой создается за счет градиента температуры в разделительном модуле [2].

По сравнению с другими процессами разделения МД обладает уникальными свойствами: высокая степень извлечения, минимальное влияние концентрации раствора на разделяемый поток, химическая стойкость к различным примесям и загрязнителям [3]. Одной из основных вариаций МД является мембранная дистилляция с воздушным

зазором, где мембрана отделена от сплошной поверхности конденсации воздушным зазором.

МД с воздушным зазором (МДВЗ) может эксплуатироваться только в вертикальном положении, поскольку конденсат пермеата отводится из модуля под действием силы тяжести [4]. Поэтому была предложена новая конфигурация модуля, где вместо сплошной поверхности конденсации используется пористая перегородка (рис. 1) [5, 6]. Сконденсированный пермеат проникает через пористую перегородку и попадает в контур с хладагентом. При этом давление в камере с хладагентом ниже, чем в камере конденсации из-за того, что насос прокачивающий хладагент расположен после модуля. Такая организация процесса имеет ряд преимуществ: независимость от ориентации модуля в пространстве, пермеат не накапливается в воздушном зазоре, что позволяет уменьшить толщину воздушного зазора, таким образом, увеличить движущую силу процесса.

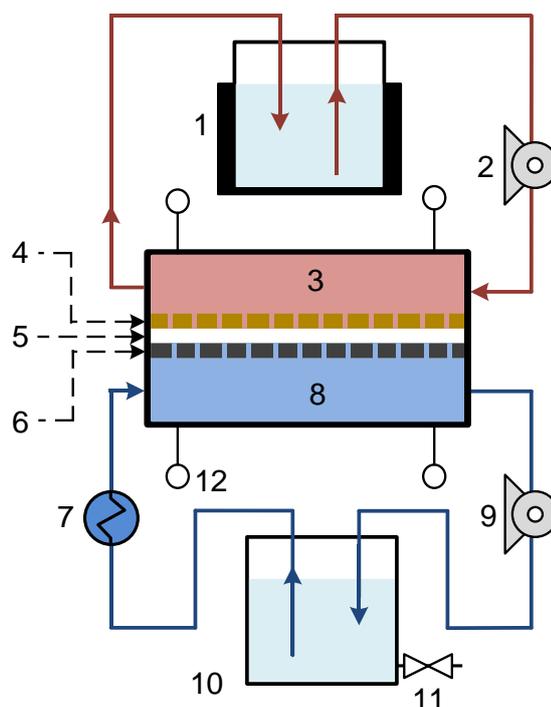


Рис. 1. Схема установки мембранной дистилляции с пористым конденсером: 1 – термостатированная емкость с разделяемым раствором, 2 – насос, 3 – напорная камера, 4 – мембрана, 5 – воздушный зазор, 6 – охлаждаемая пористая мембрана, 7 – криотермостат, 8 – камера с хладагентом/пермеатом, 9 – насос, 10 – емкость с хладагентом/пермеатом, 11 – кран для слива конденсата, 12 – датчики температуры

В данной работе изучен процесс концентрирования водно-солевых растворов с использованием МД с пористым конденсером (МД-ПК). При разделении водных растворов хлорида натрия была использована коммерческая плоская пористая мембрана

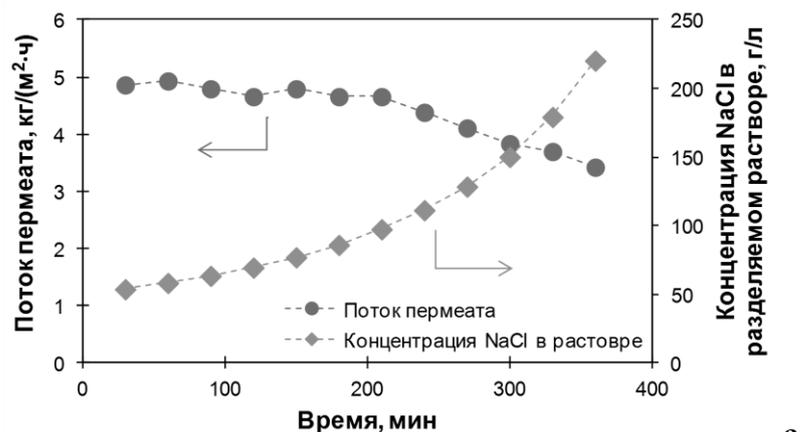
МФФК-1 (ЗАО НТЦ “Владипор”, Россия); рабочая площадь мембраны в модуле составляла $146 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. В качестве пористого конденсера использовалась плоская пластина на основе спеченной нержавеющей стали (ООО “ВМЗ-Техно”, Россия) толщиной 200 мкм и пористостью 30%.

Результаты экспериментов по варьированию температуры разделяемого водно-солевого раствора и хладагента методом МД-ПК представлены в табл. 1. Концентрация хлорида натрия в исходном растворе равнялась 50 г/л. Наибольший поток пермеата составил $9.4 \text{ кг/м}^2\cdot\text{ч}$ при температурах разделяемой смеси и хладагента 80 и 10°C , соответственно.

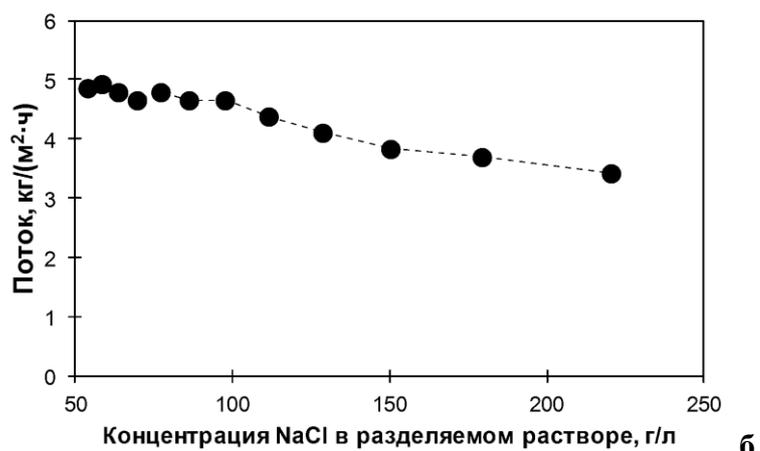
Таблица 1. Поток пермеата при варьировании температур разделяемой смеси и хладагента в процессе разделения водного раствора хлорида натрия методом МД-ПК, $C_{\text{нач}}(\text{NaCl}) = 50 \text{ г/л}$; $l_{\text{возд.зазора}} = 3 \text{ мм}$

Температура разделяемой смеси, $^\circ\text{C}$	Температура хладагента, $^\circ\text{C}$	Поток пермеата, $\text{кг/м}^2\cdot\text{ч}$
60	20	4.8
80	20	6.4
60	10	6.8
80	10	9.4

Далее методом МД-ПК провели концентрирование водного раствора хлорида натрия. Исходная концентрация NaCl в растворе составляла 50 г/л. Температура разделяемой смеси и хладагента составляли 60 и 20°C , соответственно. На рис. 2(а) приведены зависимости потока пермеата и концентрации NaCl в разделяемой смеси от времени. При разделении 500 мл водно-солевого раствора удалось сконцентрировать NaCl с 50 г/л до 230 г/л за 6 часов проведения эксперимента. На рис. 2(б) представлена зависимость потока от содержания соли в разделяемой смеси. При достижении концентрации NaCl в воде 100 г/л поток пермеата ($4.8 \text{ кг/м}^2\cdot\text{ч}$) начинает уменьшаться и при концентрации 230 г/л составил $3.4 \text{ кг/м}^2\cdot\text{ч}$, что на 30% ниже, по сравнению с первоначальным. Данный эффект может быть вызван тем, что на поверхности мембраны, контактирующей с разделяемой смесью, образуются кристаллы соли, препятствующие транспорту воды.



а



б

Рис. 2. Зависимости потока пермеата и концентрации NaCl в разделяемой смеси от времени методом МД-ПК (а); концентрационная зависимость потока пермеата при разделении водного раствора хлорида натрия методом МД-ПК (б), $C_{\text{нач}}(\text{NaCl}) = 50$ г/л, $T_{\text{р-ра}} = 60$ °С, $T_{\text{хлад}} = 20$ °С

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-58-80031 БРИКС_т.

Литература

1. Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Van Gestel T., et al. Environmental Progress. 2003. Vol. 22. P. 46-56.
2. Drioli E., Ali A., Macedonio F. Desalination. 2015. Vol. 356. P. 56-84.
3. Wang P., Chung T.S. Journal of Membrane Science. 2015. Vol. 474. P. 39-56.
4. Banat F.A., Simandl J. Desalination. 1994. Vol. 95. № 1. P. 39-52.
5. Volkov A.V., Novitsky E.G., Borisov I.L., et al. Separation and Purification Technology. 2016. Vol. 171. P. 191-196.
6. Патент 2612701 (РФ).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНИНА МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Арапова О.В.¹, Цодиков М.В.¹, Бондаренко Г.Н.¹
**STUDY OF THERMAL LIGNIN TRANSFORMATION BY VIBRATION
SPECTROSCOPY METHODS**

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*
E-mail: arapova@ips.ac.ru

Лигнин – сложный трехмерный сетчатый полимер, имеющий ароматическую природу, входящий в состав всех растений на Земле [1]. Трудность промышленной переработки лигнина обусловлена сложностью его природы, нерегулярностью структурных звеньев и связей между ними, а также их способностью к реполимеризации при термохимическом воздействии. Вместе с тем, лигнин является основным отходом при производстве целлюлозы и бумаги [2, 3]. Во всем мире ежегодно около 70 млн т лигнина оказывается в отходах [4], при этом лигнин является возобновляемым природным источником ароматических углеводородов [5], которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив или продуктов нефтехимии, поэтому поиск эффективных путей его переработки является весьма актуальной задачей.

Для изучения продуктов разложения лигнина наиболее перспективными являются методы колебательной спектроскопии. В настоящей работе для исследования твердых продуктов превращения лигнина под влиянием микроволнового излучения (МВИ) были использованы методы ИК и КР спектроскопии. Термическое разложение лигнина было изучено методом высокотемпературной спектроскопии диффузного отражения *in situ* (ИКДО).

Показано, что при микроволновом нагреве лигнина в токе Ar и CO₂ основным продуктом превращения является синтез-газ, причем введение в лигнин никеля повышает эффективность этого процесса в 2-3 раза.

Сравнение спектров лигнина со спектрами твердых продуктов его превращения (рис. 1) показывает, что под влиянием микроволнового излучения и выделения из лигнина газообразных продуктов: H₂/CO - в структуре лигнина происходят значительные изменения. Использование методики введения внутреннего стандарта в твердые образцы лигнина и продуктов его разложения позволило количественно оценить содержание различных функциональных групп в твердых продуктах разложения и их состав в зависимости от условий проведения эксперимента микроволнового риформинга лигнина. Показано, что для образцов с содержанием 1.5 мас.% Ni в лигнине после МВ – обработки сохраняется не более 10% алкильных групп и не более 20% ароматических

колец относительно исходного лигнина. Простых эфирных связей С-О-С в превращенном остатке лигнина сохраняется около 30-40%. Полученные данные хорошо сопоставимы с результатами углекислотного риформинга лигнина по выходу целевых продуктов H_2/CO . По данным КР спектроскопии в продуктах превращения лигнина образуются конденсированные ароматические кольца в виде графитоподобных частиц.

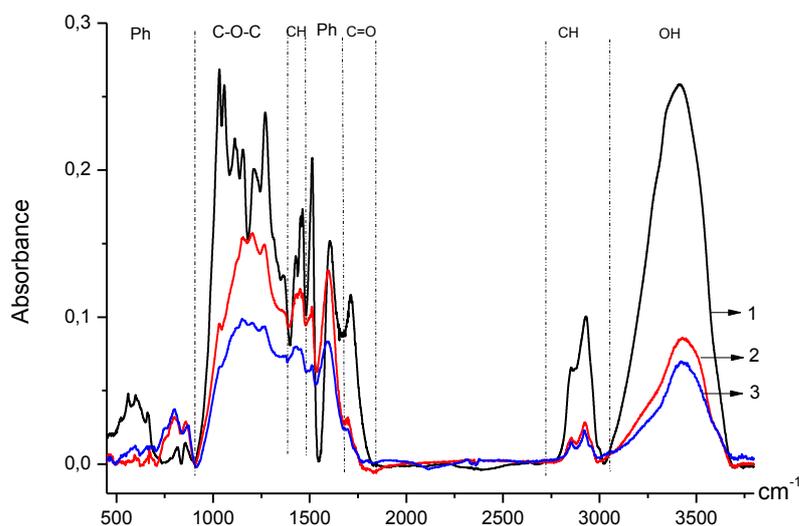


Рис. 1. ИК спектры лигнина: 1- исходный, 2- после эксперимента в CO_2 , 3 – пропитан солью $Ni(II)$ после эксперимента в CO_2 .

Исследование спектров ИКДО проводили в ходе нагрева образца в диапазоне температур $25-450^\circ C$ в токе аргона или CO_2 в присутствии и в отсутствии никеля. На рис. 2 представлены спектры лигнина, пропитанного 1.5% раствором ацетата никеля при повышении температуры от 25 до $450^\circ C$ в токе аргона, из которых видно, что после повышения температуры выше $300^\circ C$ в спектрах резко повышается интенсивность практически всех полос, а полосы от связей С-О-С, С-ОН, скелетных колебаний ($1500, 1600\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний С-СН ($800-900\text{ см}^{-1}$) ароматических колец сдвигаются по максимуму и увеличивают свою интенсивность в 2-3 раза.

В токе CO_2 в спектрах лигнина происходят значительные изменения в соотношении интенсивностей полос уже при $100^\circ C$, причем в спектре лигнина, пропитанного ацетатом никеля интенсивность полос возрастает в 2.5 раза больше, чем в спектре чистого лигнина. Следует отметить, что в спектрах лигнина после деструкции в результате МВ - обработки, никогда не наблюдалось увеличения интенсивности полос

ИК спектра, напротив, происходило резкое уменьшение интенсивности практически всех полос спектра (рис. 1).

Резкое увеличение интенсивностей указанных полос вместе с формированием новых карбоксилатных групп является прямым указанием к тому, что на поверхности лигнина в этих условиях образуется новое низкомолекулярное вещество, содержащее функциональные группы близкие к структурным единицам лигнина, т.е. содержащее связи $-OH$, $Ph-OCH_3$ и связи $C=O$. После остывания образца в токе аргона спектр лигнина меняется мало, что подчеркивает прочную сорбцию образующегося ароматического вещества на поверхности лигнина. Анализ спектра полученного низкомолекулярного соединения, показал, что на поверхности лигнина образуется смесь ванилиновой кислоты и ванилинового спирта.

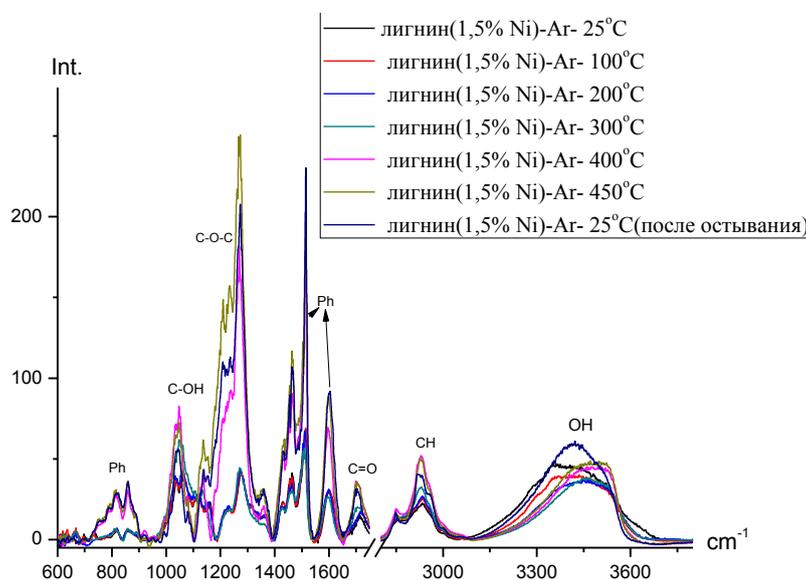


Рис. 2. Изменения в спектрах ИКДО лигнина, пропитанного 1.5% раствором ацетата никеля при повышении температуры от 25 до 450 °С в токе аргона.

При этом никаких признаков присутствия синтез-газа в ИКДО спектрах поверхности лигнина не наблюдалось, хотя основным продуктом превращения лигнина под влиянием МВИ является именно синтез-газ.

Проведенное непосредственно в высокотемпературной ячейке спектрометра исследование термического разложения ванилиновой кислоты методом ИКДО показало, что ванилиновая кислота для является интермедиатом в ходе разложения лигнина до синтез-газа.

На рис. 3 представлено сравнение спектров продуктов термического разложения ванилиновой кислоты в токе аргона и диоксида углерода. Видно, что полосы, характеризующие ванилиновую кислоту в спектрах, отсутствуют, а полоса от монооксида углерода 2160 см^{-1} , адсорбированного на поверхности остывших до комнатной температуры образцов имеет примерно равную интенсивность. Следует отметить, что выделившийся при этом водород нельзя зафиксировать методом ИКС. Кроме синтез-газа в спектрах термического разложения ванилиновой кислоты проявляются слабые полосы от ароматических колец (1575 и 3031 см^{-1}), метокси-группы (полосы 1114 , 2843 , 2946 см^{-1}), широкая полоса с максимумом при 3435 см^{-1} , скорее всего, связана с адсорбированной на поверхности водой. Данный эксперимент однозначно показывает, что ванилиновая кислота в условиях термического нагрева может разлагаться с образованием синтез-газа. Разложение ванилиновой кислоты до синтез-газа происходит только в мономерных молекулах и затруднено высокой склонностью к межмолекулярной ассоциации кислоты. Поэтому в спектрах ИКДО лигнина фиксировались интенсивные полосы ванилиновых производных, прочно адсорбированных на поверхности лигнина даже при температуре 450°C , а полосы монооксида углерода не проявлялись.

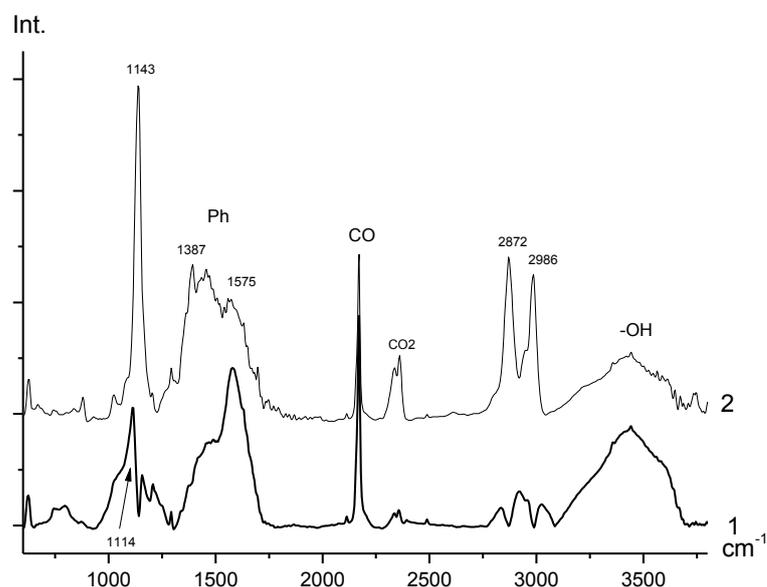


Рис. 3 Спектры ИКДО продуктов прокаливания ванилиновой кислоты: 1 – в аргоне, 2 – в CO_2 .

Таким образом, использование комплекса методов колебательной спектроскопии позволило изучить структурные особенности твердых продуктов риформинга лигнина,

проходящего под влиянием МВ - излучения. Показано, что интермедиатами процесса получения синтез-газа из лигнина в присутствии никеля являются ванилиновые производные.

Литература

1. Laurichesse S., Averous L. *Prog. Polym. Sci.* 2014. Vol. 39. P. 1266.
2. Perlack R.D., Stokes B.J., U.S. Department of Energy, U.S. Billion-Ton Update: Biomass Supply for a Bioenergy and Bioproducts Industry (Oak Ridge National Laboratory Report ORNL/TM-2011/224, Oak Ridge, TN, 2011).
3. Gosselink R.J.A., Teunissen W., Dam J.E.G., Jong E., Gellerstedt G., Scott E.L., Sanders J.P.M. *Bioresour. Technol.* 2012. Vol. 106. P. 173.
4. Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. *Green Chem.* 2015. Vol. 17. P. 4888.
5. Azadi P., Inderwildi O.R., Farnood R., King D.A. *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2013. Vol. 21. P. 506.

**ПОРИСТЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
СУЛЬФОГРУППАМИ В АЛКИЛИРОВАНИИ ГВАЯКОЛА**

Больных Ю.С., Калинина М.А.

**GUAIACOL ALCYLATION ON POROUS AROMATIC FRAMEWORKS
MODIFIED WITH SULFO GROUPS**

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: julie.pepe.13@gmail.com

Алкилирование ароматических углеводородов - один из важных процессов нефтепереработки и нефтехимии. Широкий спектр получаемых углеводородов включает ценные продукты, используемые в производстве смол, лекарств, красителей, полимерных добавок и компонентов топлив. Расширение сырьевой базы, а также поиск новых эффективных технологий - необходимое условие для успешного развития современной химической промышленности.

Лигнинная бионефть – это жидкий продукт, образующийся в результате быстрого пиролиза лигнина. Лигнин представляет собой сшитый биополимер, содержащий в своей структуре фенилпропановые звенья с метокси- или гидроксильными заместителями. Одним из компонентов лигнинной бионефти является гваякол (2-метоксифенол). Его алкилирование насыщенными спиртами открывает новые возможности получения высокооктановых компонентов топлив из возобновляемого биоресурса.

Традиционно в качестве катализаторов алкилирования выступают жидкофазные кислотные катализаторы, такие как минеральные кислоты H_2SO_4 , HF, H_3PO_4 , или кислоты Льюиса - $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$ и др. Данные катализаторы обладают рядом существенных недостатков: высокой токсичностью, повышенной коррозионной активностью и трудоёмкостью процесса отделения из реакционной смеси. В связи с этим актуальной задачей становится поиск экологически безопасных гетерогенных катализаторов алкилирования.

Перспективными с этой точки зрения являются катализаторы на основе пористых углеродных материалов. Примером такого материала может служить пористый ароматический каркас PAF (Porous Aromatic Framework), который представляет собой полимер, состоящий из соединенных друг с другом ароматических колец. Особенности структуры PAFs открывают широкие возможности их применения в качестве гетерогенных катализаторов. Ароматическая природа обеспечивает высокую стабильность структуры, а также возможность её модификации различными

функциональными группами, в том числе и кислотными - способствующими активации бензольного кольца в реакции алкилирования гваякола.

В данной работе была исследована реакция алкилирования гваякола изопропиловым спиртом на катализаторе PAF-30-SO₃H – пористом ароматическом каркасе, модифицированном сульфогруппами. Было изучено влияние условий проведения реакции (давление водорода, температура, количество катализатора, время реакции) на распределение продуктов алкилирования (табл. 1).

Таблица 1. Распределение продуктов алкилирования гваякола изопропиловым спиртом.

Условия реакции	О-алкилирование	С-моноалкилирование	С-диалкилирование
30 атм Н ₂ , 5 мг катализатора, 2 часа, 250 °С	2%	20%	13%
30 атм Н ₂ , 1 мг катализатора , 2 часа, 250 °С	3%	13%	4%
10 атм Н₂ , 5 мг катализатора, 2 часа, 250 °С	-	11%	5%
30 атм Н ₂ , 5 мг катализатора, 6 часов , 250 °С	1%	30%	21%
30 атм Н ₂ , 5 мг катализатора, 2 часа, 350 °С	-*	27%	28%

*- в продуктах реакции были также обнаружены продукты термического разложения гваякола: фенол (1.5%), крезол (0.5%), катехол (7.5%), изопропилфенол (3.5%).

КАТАЛИЗАТОРЫ $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛИЦЕРИНА

Хаджиев В.И.¹, Дмитриев Г.С.¹, Николаев С.А.², Эзжеленко Д.И.², Мельчаков
И.С.², Занавескин Л.Н.²

CATALYSTS $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ IN THE LIQUID PHASE GLYCEROL HYDROGENOLYSIS

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

E-mail: dmitriev.gs@ips.ac.ru

² *МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

Реакция жидкофазного гидрогенолиза глицерина является способом получения 1,2-пропиленгликоля из возобновляемого природного сырья, альтернативной традиционной технологии гидратации окиси пропилена.

В настоящее время известно, что для гидрогенолиза глицерина в 1,2-ПГ можно использовать недорогие и эффективные катализаторы состава $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [1, 2]. Процесс проводят в жидкой фазе при 180-220°C и давлении водорода 1-100 атм. В описанных выше условиях селективность образования 1,2-ПГ может составлять 90% и более.

Наиболее часто превращение глицерина в 1,2-пропиленгликоль описывают схемой последовательных реакций:



Многие авторы полагают, что дегидратация глицерина в ацетол (1) протекает на оксиде алюминия, а на меди идет гидрирование ацетола в 1,2-ПГ (2). Их предположения основаны на эмпирических наблюдениях о том, что дегидратация спирта протекает на кислотных центрах оксидных носителей, в то время как для диссоциативной адсорбции водорода и гидрирования необходимы редокс центры на поверхности металла. Однако существуют данные, противоречащие этой теории, в частности отсутствие реакции в присутствии Al_2O_3 без меди и протекание обеих реакций в присутствии CuO или Cu [2,3,4,5].

Таким образом, в современной литературе отсутствует единое мнение о механизме работы Cu -катализаторов гидрогенолиза глицерина, а так же о влиянии состава Cu -катализатора на его активность и селективность. Настоящая работа призвана по возможности восполнить эти пробелы знаний.

Для решения поставленной задачи были синтезированы катализаторы состава $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием меди от 2% до 80 мас.% методами соосаждения (С) и пропитки (ПР). Испытание катализаторов проводили при давлении 20 атм. и температуре 200°C в присутствии и в отсутствие водорода. Гидрогенолизу подвергали глицерина с

содержанием основного вещества 80 мас.%. Концентрация восстановленного катализатора в реакционной смеси составляла 4.76 мас.%. Для идентификации активных центров катализаторов были проведены исследования методами: низкотемпературной адсорбции N_2 , температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД- NH_3), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионным анализом (ЭДА) и рентгенофазовым анализом (РФА).

На рис. 1 представлены результаты активности испытанных образцов катализаторов. Для расчета константы скорости расходования глицерина использовали ранее полученное нами кинетическое уравнение первого порядка по глицерину [6].

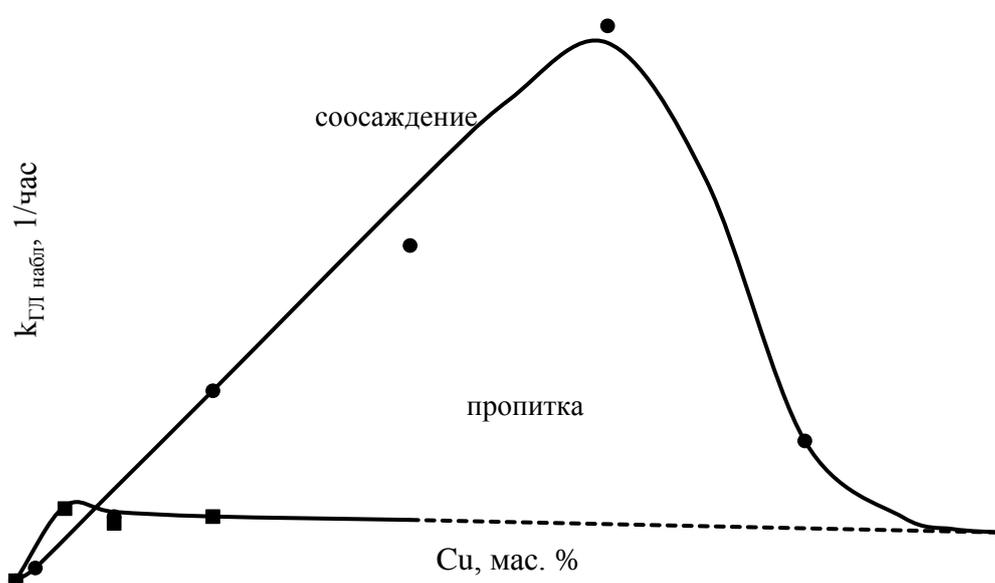


Рис. 1. Зависимость наблюдаемой константы скорости от состава Cu/Al_2O_3 .

Результаты экспериментов показали, что наиболее активным катализатором является состав 60% Cu/Al_2O_3 , полученный методом соосаждения. Анализ определенных экспериментально значений удельной площади поверхности по ВЕТ и концентрации кислотных центров позволяет сделать вывод об отсутствии корреляции между активностью катализатора и этими характеристиками катализатора. В то же время анализ удельной площади поверхности меди (S_{Cu}) испытанных образцов катализаторов показал, что существует линейная зависимость константы скорости реакции (k) от этого показателя, причем как для образцов, полученных методом соосаждения, так и для образцов, полученных пропиткой.

Для объяснения возможности протекания реакций (1) и (2) на частицах меди предложен новый механизм конверсии глицерина в 1,2-ПГ (рис. 2). Принципиальным

отличием нового механизма является принятие во внимание факта о том, что активными центрами дегидратации являются частицы меди, а не оксидного носителя.

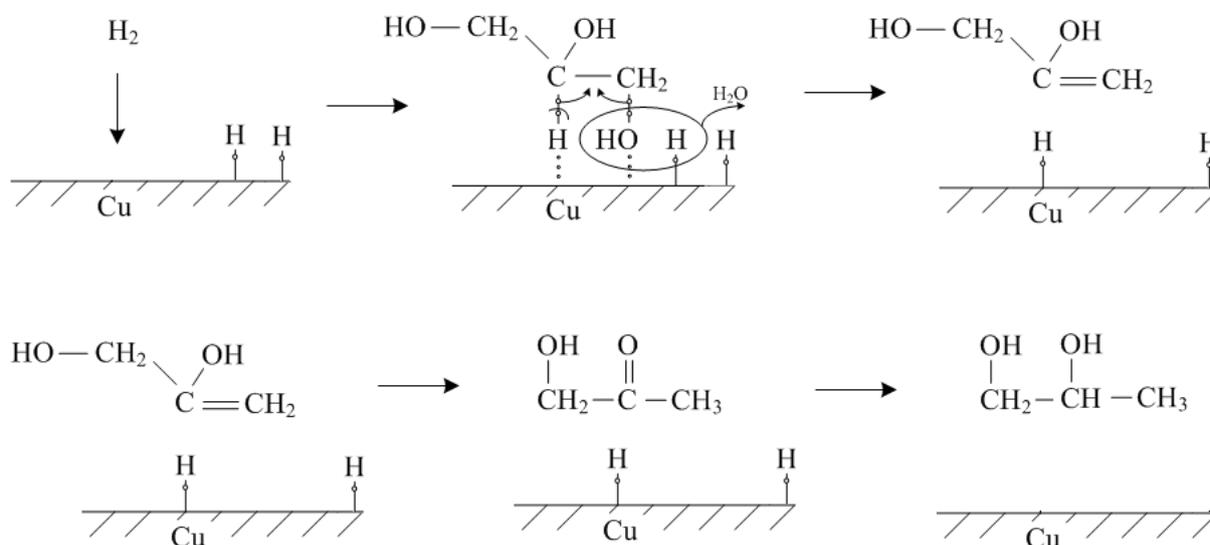


Рис. 2. Новый механизм конверсии глицерина в 1,2-пропиленгликоль на меди.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература

1. Шарада М.Е. Химия, физика и технология поверхности. 2012. Том 3. № 1. С 61.
2. Akiyama M. Appl. Catal., A. 2009. Vol. 371. P. 60.
3. Wang S., Liu H. Catal. Lett. 2007. Vol. 117. № 1-2. P. 62.
4. Tanielyan S.K., Marin N., Alvez G. et al. Org. Process Res. Dev. 2014. Vol. 18. № 11. P. 1419.
5. Mane R.B., Yamaguchi A., Malawadkar A. et al. RSC Advances. 2013. Vol. 3. № 37. P.16499.
6. Хаджиев В.И., Дмитриев Г.С., Мельчаков И.С. и др. Кинетика и катализ. 2019. № 6. С. 782.

РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Дубиняк А.М., Макеева Д.А.

RUTHENIUM CATALYSTS BASED ON POROUS AROMATIC FRAMEWORKS FOR THE HYDROGENATION OF LEVULINIC ACID

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: atesller@mail.ru

Пористые ароматические каркасы – это полимерные структуры, состоящие из ароматических колец, соединенных друг с другом ковалентными С–С связями. Благодаря высокой площади поверхности, жесткой ароматической структуре, а также термической и химической стабильности, их считают одними из наиболее перспективных материалов для гетерогенного катализа. Данные полимеры, как и используемые для их синтеза мономеры, можно функционализировать довольно простыми и хорошо изученными методами.

В текущей работе была исследована активность катализаторов на основе наночастиц рутения, иммобилизованных в поры различных пористых ароматических каркасов, в реакции гидрирования левулиновой кислоты (схема 1).

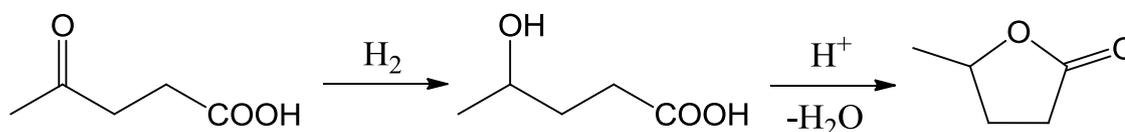


Схема 1. Гидрирование левулиновой кислоты с последующей циклизацией.

Синтезировали каркас PAF-30, который в дальнейшем модифицировали сульфогруппами или аминогруппами, в результате чего получали материалы PAF-30-SO₃H или PAF-30-NH₂, соответственно. На основе всех трех носителей путем пропитки хлоридом рутения (III) с последующим восстановлением боргидридом натрия синтезировали катализаторы, в которых массовая доля металла составила 1%.

Результаты каталитических экспериментов (рис. 1) показали, что наиболее активен катализатор на основе немодифицированного каркаса. На кинетической кривой катализатора Ru-PAF-30-SO₃H присутствует индукционный период, а выход продукта не достигает 100%, что может быть связано со стерическими ограничениями, создаваемыми сульфогруппами, и с их электронным влиянием на частицы рутения. Катализатор Ru-PAF-30-NH₂ также демонстрирует меньшую активность, чем Ru-PAF-30, тем не менее, за 4 часа удается достичь полного превращения левулиновой кислоты в γ -валеролактон.

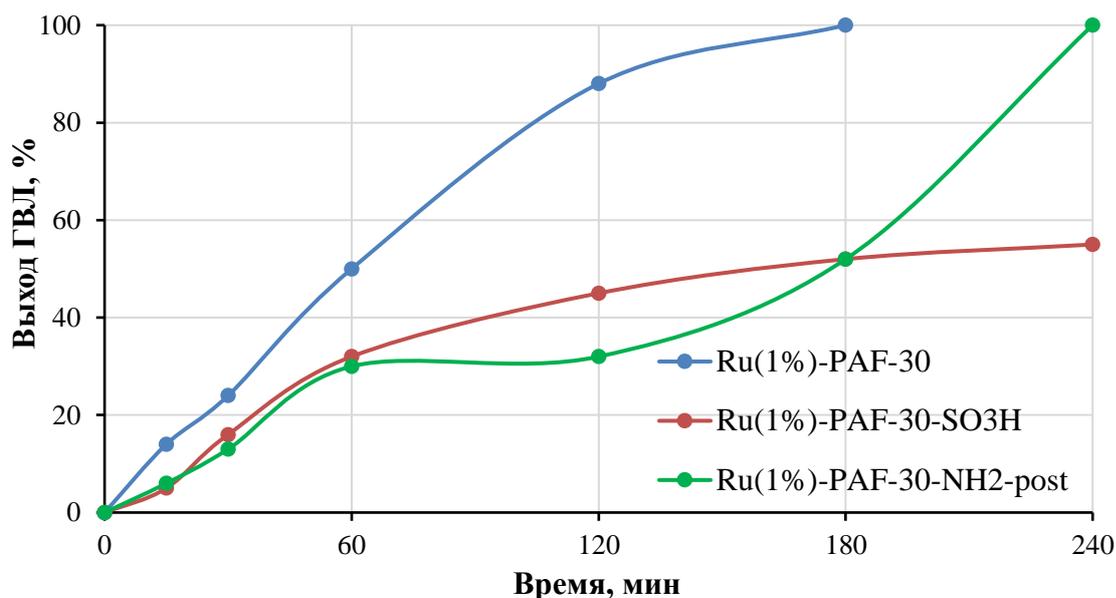


Рис. 1. Зависимость выхода γ -валеролактона от времени. *Условия реакции:* левулиновая кислота (57 мкл, 0.58 ммоль), вода (1.3 мл), катализатор (3 мг), субстрат:металл = 1800:1, 1 МПа Н₂, 80°C.

Согласно экспериментам по повторному использованию (рис. 2), наивысшую стабильность демонстрирует катализатор Ru-PAF-30-SO₃H. Вероятно, сульфогруппы стабилизируют рутений, в результате чего металл не вымывается из пористой структуры каркаса и сохраняет свою каталитическую активность. Активность катализатора на основе немодифицированного носителя Ru-PAF-30 снижается почти в два раза уже после первого цикла повторного использования, что связано с вымыванием частиц рутения. Катализатор Ru-PAF-30-NH₂ также довольно быстро теряет каталитическую активность, поскольку значительная часть наночастиц металла находится на поверхности, и в процессе проведения повторных реакций они смываются.

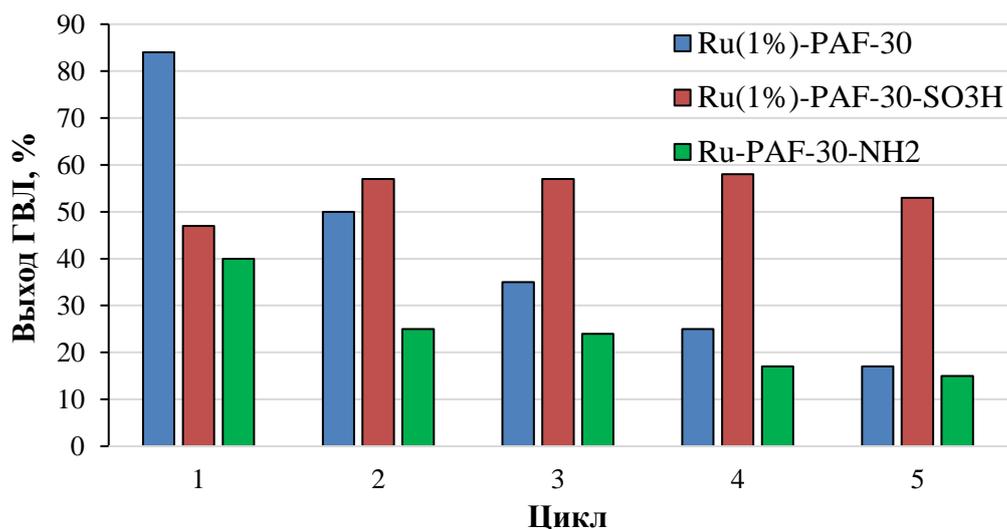


Рис. 2. Повторное использование катализаторов. *Условия реакции:* левулиновая кислота (57 мкл, 0.58 ммоль), вода (1.3 мл), катализатор (3 мг), субстрат:металл = 1800:1, 1 МПа Н₂, 90°C, 1 час.

Так как в промышленности концентрация левулиновой кислоты в реакционной смеси обычно мала, необходимо было провести эксперименты с различными концентрациями субстрата, чтобы выяснить, как катализаторы поведут себя при изменении условий (табл. 1). Наблюдается общая тенденция к значительному увеличению выходов с уменьшением содержания субстрата в реакционной смеси.

Таблица 1. Результаты экспериментов по варьированию концентрации субстрата.

Содержание левулиновой кислоты, масс. %	Выход ГВЛ, %		
	Ru(1%)-PAF-30	Ru(1%)-PAF-SO ₃ H	Ru(1%)-PAF-30-NH ₂
1.25	100	50	100
2.5	85	41	79
5	50	32	30

Условия реакции: левулиновая кислота (57 мкл, 0.58 ммоль), вода (1.3 мл), катализатор (3 мг), 1 МПа Н₂, 80°C, 30 мин.

**ОТХОДЫ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА, КАК
АЛЬТЕРНАТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБИРУЮЩИХ
МАТЕРИАЛОВ**

Еремин И.С., Мещеряков С.В., Широков В.А.

**WASTE AGRICULTURAL COMPLEX AS AN ALTERNATIVE RAW MATERIAL
FOR PRODUCING SORBING MATERIALS**

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

E-mail: eremin.i@gubkin.ru

Устойчивое развитие государства не совместимо с потребительским и безответственным отношением к окружающей среде. Допустим только рациональный подход к использованию ресурсов, однако, он соблюдается не всегда и не везде. Для получения новых функциональных материалов или продуктов, нам необходимо использовать ресурсы, добываемые из объектов окружающей среды. Поэтому, поиск замены существующим ресурсам на альтернативные, является актуальной задачей.

Производство и использование продукции неотъемлемо связано с образованием промышленных отходов. Большая их часть накапливается, уничтожается и не вовлекается в переработку. Так, по нашему мнению, в качестве альтернативного источника сырья для получения полезных материалов, пригодных для использования и решения экологических задач, могут послужить отходы агропромышленного комплекса [1]. За счет своих реологических и химических свойств, данный тип отходов имеет широкий спектр применения, он биоразлагаемый, возобновляемый и дешевый [2].

В работе исследована возможность использования отходов агропромышленного комплекса в качестве сырья для получения на их основе сорбирующих материалов для борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов. В качестве объектов исследования были выбраны крупнотоннажные отходы биомассы, образующиеся на территории нашей страны: жом сахарной свеклы, лузга гречихи.

Основным недостатком биомассы является то, что в обычном виде она непригодна для использования в качестве адсорбента для сбора нефти. Она не селективна по отношению к нефти и нефтепродуктам, обладает высокими гидрофильными свойствами, а также подвержена процессам гниения, поэтому для придания сырью сорбционных свойств, необходимо провести его модификацию.

В качестве способа модификации был использован термохимический способ, включающий следующую последовательность [3]:

- промывку горячей дистиллированной водой;
- сушку в сушильном шкафу при температуре $100 \pm 10^\circ\text{C}$;

- обработку органическим растворителем в течение 24 ч;
- карбонизацию (выжиганием) в течение 5...7 мин с равномерным перемешиванием материала.

Причина выбора данного способа обработки заключается в его эффективности при работе с растительной биомассой. При химической модификации мы не можем получить материал, обладающий высокими сорбционными характеристиками. Нефтеемкость материалов после химической модификации находится в диапазоне от 0.5 до 1.5 г/г. При проведении только термической модификации мы получаем меньший выход продукта после обработки, в пределах 10-15% от исходной массы. Также только при термической модификации материал мог не обладать селективностью к нефти и нефтепродуктов без предварительной обработки. Поэтому обобщив полученную экспериментальным путем информацию, решили остановиться именно на термохимическом способе модификации. По результатам обработки были получены опытные образцы и определены их сорбционные свойства (табл. 1).

Таблица 1. Модифицированные отходы сельского хозяйства.

Показатель	Лузга гречихи	Жом сахарной свеклы
Сорбционная емкость, г/г		
– нефть	5-6	14-15
– моторное масло	5-6	15-16
– дизельное топливо	4-5	11-12
– бензин АИ-92	4-5	11-12
Время насыщения, мин	3-4	2-3
Плавучесть с нефтью		
– статическая, ч	>72	>72
– динамическая, %	10	0
Плавучесть без нефти		
– статическая, ч	<1	<24
– динамическая, %	100	60
рН водной вытяжки	6,5-7	8-9

Также проведено сравнение с марками адсорбентов, распространенных на российском рынке (табл. 2).

Таблица 2. Сравнение нефтеемкости сорбирующих материалов.

Марка	Среднее значение нефтеемкости, г/г
Профсорб-эко	7
Spill-Sorb	9
Ньюсорб-М	0,9
Лессорб-Экстра	10
Сорбойл	8
Корксорб	9.5
Адсорбент на основе свекловичного жома	16
Адсорбент на основе лузги гречихи	5

Таким образом, полученные материалы на основе жома сахарной свеклы и лузги гречихи, обладали сорбционными свойствами по отношению к нефти и нефтепродуктам. Можно заключить, что при сравнении с промышленными марками адсорбентов, полученные нами материалы существенно выигрывают у некоторых из них. Кроме того, большинство из указанных марок нуждаются в выемки сырья из окружающей среды для их производства, поэтому на наш взгляд отходы агропромышленного комплекса, могут стать альтернативным источником сырья для получения на их основе полезной продукции.

Полученные нами результаты показывают перспективность использования возобновляемых источников сырья, которыми являются отходы агропромышленного комплекса, а вовлечение в процесс других объектов растительного происхождения является перспективным направлением. При этом выполняется принцип охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов.

Литература

1. Мещеряков С.В., Еремин И.С., Зайцева Е.А. Применение сорбирующих материалов при ликвидации последствий разливов нефти. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2020. №2. С. 21-25.
2. Алексанян К.Г., Килякова А.Ю., Еремин И.С., Стоколос О.А., Сидоренко Д.О., Еремин А.С., Гличева К.Р., Миних А.А. Нефтяные сорбенты на основе природных материалов. Нефтегазохимия. 2020. №1. С. 57-60.
3. Мещеряков С.В., Еремин И.С., Сидоренко Д.О., Котелев М.С., Зайцева Е.А., Лаврентьев А.Е. Получение сорбирующих материалов на основе жома сахарной свеклы. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2019. №6. С. 10-16.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ БУТАНОЛА-1 ИЗ БИОЭТАНОЛА НА МОДЕЛЬНОМ Pd/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЕ И ВЫЯВЛЕНИЕ ВЕРОЯТНЫХ ФАКТОРОВ ДЕЗАКТИВАЦИИ Pd КОМПОНЕНТЫ

Эзжеленко Д.И.¹, Николаев С.А.¹, Чистяков А.В.²,
Чистякова П.А.², Цодиков М.В.²

KINETICS OF THE REACTION FOR PRODUCING BUTANOL-1 FROM BIOETHANOL ON THE MODEL Pd/Al₂O₃ CATALYST AND IDENTIFICATION OF PROBABLE FACTORS OF DEACTIVATION OF THE PALLADIUM COMPONENT

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: ezzgelenko_darya@mail.ru

² Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

Конверсия биоэтанола в бутанол-1 является, перспективным процессом переработки биосырья. Известно, что превращение этанола в бутанол-1 сложный многостадийный процесс, включающий стадии гидрирования-дегидрирования и альдольно-кетоновую конденсацию. Поэтому катализатор данного процесса должен быть бифункциональным [1-3].

Одной из важнейших проблем является низкая селективность целевого процесса. В данной работе, на примере модельного Pd/Al₂O₃ катализатора, была изучена кинетика реакции получения бутанола-1 из биоэтанола, а также вероятные причины дезактивации палладиевой компоненты катализатора.

Кинетические кривые для носителя Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃ катализатора представлены на Рис. 1.

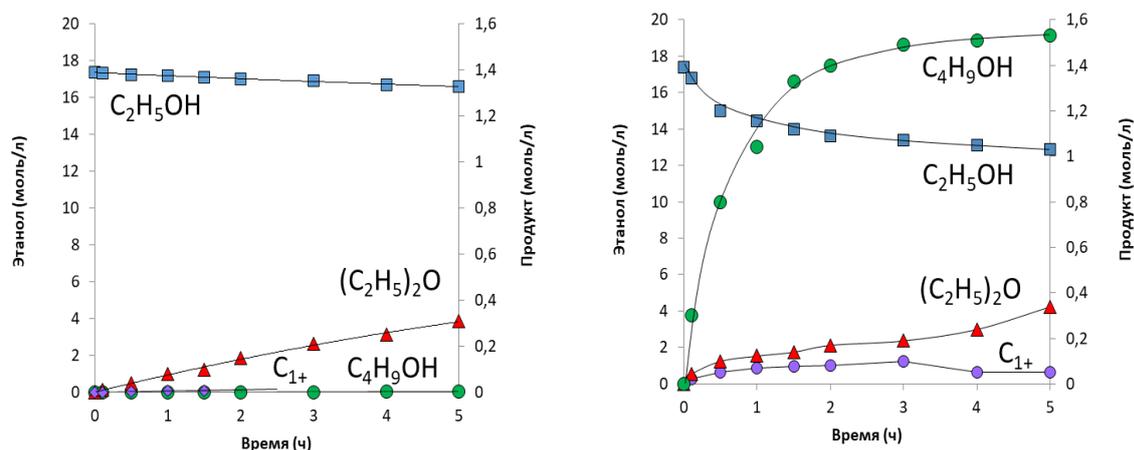


Рис. 1. Кинетические кривые для носителя Al₂O₃ (слева) и Pd/Al₂O₃ катализатора (справа)

Видно, что скорость накопления целевого продукта на Pd/Al₂O₃ катализаторе в первые два часа работы превышает скорость образования побочных продуктов, однако далее катализатор ведет себя аналогично носителю, а именно, скорость образования

побочных продуктов превышает скорость накопления бутанола-1. Это указывает на то, что в ходе реакции, вероятно, как-то выходит из строя Pd компонента.

Для проверки этой причины дезактивации был установлен и тщательно проанализирован механизм реакции. Наиболее вероятным отравляющим агентом по данным механизма и литературы является CO. В ходе прямой проверки данного фактора дезактивации, оказалось, что выход бутанола-1 при добавлении CO в систему до начала реакции (Рис.2.), аналогичен выходу катализатора во втором цикле тестирования.

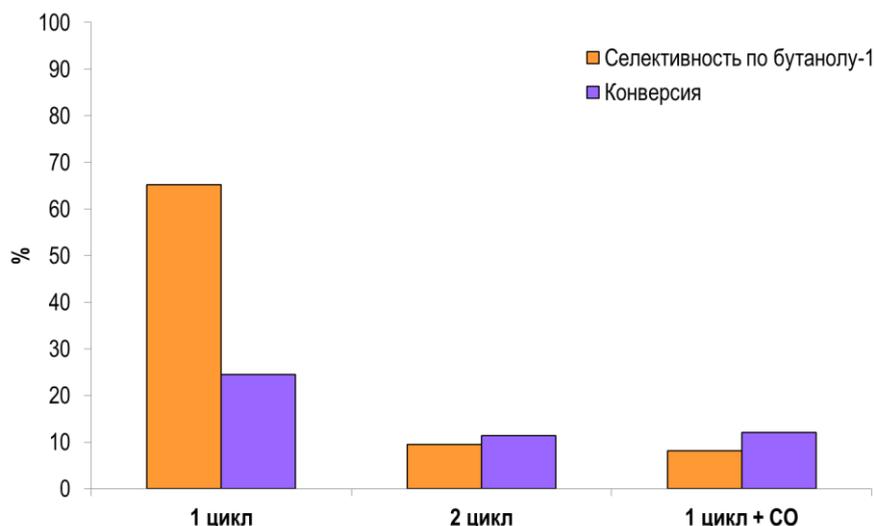


Рис. 2. Конверсия биоэтанола и селективность по бутанолу-1 в ходе прямой проверки отравления Pd компоненты CO

Следовательно палладиевый катализатор отравляется CO в ходе катализа. Поэтому дальнейшая работа будет направлена на повышение устойчивости катализаторов к отравлению CO.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 20-33-90011)

Литература

1. Angelici C., Weckhuysen B.M., Bruijnincx P.C.A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *ChemSusChem*. 2013. Vol. 6 № 9. P. 1595–1614.
2. Kozlowski J.T., Davis R.J. Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols. *ACS Catal*. 2013. Vol. 3. № 7. P. 1588–1600.
3. Dai J., Zhang H. Recent advances in selective C–C bond coupling for ethanol upgrading over balanced Lewis acid-base catalysts. *Sci. China Mat*. 2019. Vol. 62. № 11. P 1642-1654.

СИНТЕЗ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК К БЕНЗИНАМ НА КАТАЛИТИЧЕСКИ «УМНЫХ СИСТЕМАХ»

¹Кадирбеков К.А., ¹Югай О.К., ¹Серебрянская А.П., ¹Абдюсупов Г., ¹Молдабаев М., ²Алимуханбетова М.М., ²Батырбаева А.

RESEARCH OF SYNTHESIS FEATURES OXYGEN-CONTAINING HIGH-OCTANE GASOLINE ADDITIVES ON CATALYTIC “INTELLECTUAL SYSTEMS”

¹АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», Алматы, ул. Уалиханова, 106.

E-mail: kkairati@mail.ru

²Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71

Перспективы использования кислородсодержащих компонентов в качестве высокооктановых добавок к автомобильным бензинам специфичны и зависят от целого ряда факторов, в частности, от видов и запасов сырья, цен на сырье, уровня переработки сырья и уровня технологий получения кислородсодержащих компонентов.

Среди кислородсодержащих добавок к бензинам, наиболее широкое применение нашли метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и этанол. Однако зарубежный опыт применения МТБЭ и этанола в составе бензинов выявил ряд проблем [1,2]. К ним относятся, например, вредность МТБЭ и возможный запрет производства бензинов, содержащих эту добавку или фазовая нестабильность бензино-этанольных топлив. В последние годы существующие в мире мощности по производству МТБЭ перепрофилируются на выпуск этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ) [3]. Кроме того, в настоящее время особое внимание уделяется проблеме сокращения выбросов парниковых газов (ПГ). Изменения количества ПГ можно достигнуть использованием различных видов биотоплива. Литературные источники также указывает на то, что сокращение выбросов ПГ является самым высоким в случае применения ЭТБЭ и некоторые производители начинают увеличивать производств ЭТБЭ [4,5].

Казахстан обладает всеми необходимыми видами и запасами сырья, которые позволяют ему создать производство высокооктановой добавки – ЭТБЭ. Сырьем являются бутан-бутиленовая фракция установки каталитического крекинга трех отечественных нефтеперерабатывающих заводов, которые стали возможным после их модернизации и продукт (биоэтанол) многочисленных спиртовых заводов на основе возобновляемого сырья. Исходя из этого, разработка эффективного отечественного катализатора синтеза ЭТБЭ с высокими выходами и малыми количествами побочных продуктов становится приоритетной задачей.

Наиболее перспективными катализаторами в этом направлении (в реакциях алкилирования) являются наряду с цеолитами и полимерами [6,7], каталитические системы, получаемые путем нанесения полимерметаллических комплексов на твердые

неорганические носители [8,9]. Принцип действия таких катализаторов подобны так называемым «умным системам» (intelligent systems), где полимерные лиганды закрепляют комплексы металла на поверхности, но при этом сохраняют относительную структурную подвижность и обладают высокой каталитической активностью. В реакции синтеза ЭТБЭ исследованы каталитические свойства новой «умной системы» состава нанометалл-полимер/природный цеолит (Mo-полимер/НКл), а также полимерного катализатора (СТ-275), кислотоактивированного (НКл). В данном сообщении рассмотрены особенности синтеза ЭТБЭ взаимодействием биоэтанола с изобутиленом на катализаторах на основе природного цеолита Шанханайского месторождения, на который был нанесен полимер в количестве 1.0 вес.%, соединение металла – 10%. Определены влияния параметров процесса на выход ЭТБЭ в присутствии названной каталитически умной системы и промышленного полимерного катализатора Purolite СТ-275 для сравнения.

Необходимо отметить, что в данном этапе исследований, выходы ЭТБЭ полученных в результате осуществления реакции алкилирования биоэтанола изобутиленом в присутствии нанесенного на природный цеолит полимерметаллического катализатора остаются меньшим, чем выходы ЭТБЭ на катализаторе Purolite СТ-275 в аналогичных условиях.

Установлена, что оптимальной температурой получения ЭТБЭ при изученном интервале температур является температура процесса – 70°C, при котором был получен максимальный выход целевого продукта, составляющий около 73%. Так как температура кипения ЭТБЭ составляет 73°C, то можно сделать вывод, что температура в системе была стабильной и пары спирта с изобутиленом достаточно хорошо контактировали с катализатором, что в конечном итоге и повлияло на выход ЭТБЭ.

Самый низкий выход ЭТБЭ наблюдается при температуре 50°C – 10%, это объясняется тем, что пары спирта и газа не успевали доходить до холодильника, а начинали конденсироваться еще при контакте с катализатором. При дальнейшем повышении температуры до 80°C и 90°C наблюдается уменьшение выхода ЭТБЭ до 35% и 32%, это происходит за счет более низкого времени контакта с катализатором. Таким образом, можно сделать вывод, что поддержание необходимой температуры и стабильного контакта паров с катализатором является важным фактором для достижения высокого выхода ЭТБЭ.

При исследовании влияния объема катализатора в системе установлено, что при сравнении двух объемов катализатора 7 и 10 мл, отмечается повышение выхода ЭТБЭ

при объеме 10 мл, при котором максимальный выход достигает 76%. Это объясняется сравнительно большой продолжительностью контакта паров биоэтанола и изобутилена с поверхностью катализатора.

Хроматографический анализ катализата показал, что основным продуктом реакции алкилирования между биоэтанолом и изобутиленом является ЭТБЭ. Кроме ЭТБЭ, катализат содержит в себе изобутилен; этанол; метил-этиловый спирт; 2-метокси-2-метилпропан; этилпропиловый эфир; 2,4,4-триметил-пентен-2; 2,3,4,5-тетраметилгексадиен и другие углеводороды. Детальное рассмотрение всех побочных продуктов, которые образуются в результате алкилирования биоэтанола изобутиленом показало, что более тяжелые и разветвленные соединения получают при повышенных температурах процесса. Это можно объяснить наличием побочных продуктов и в составе исходного изобутилена, которые вступают в реакцию с биоэтанолом и приводят к образованию дополнительного количества побочных продуктов при повышении температуры процесса.

Все катализаты с указанными выше количествами ЭТБЭ были испытаны как композиции высокооктановых добавок к товарному бензину А-80 со следующими исходными данными октанового числа: RON - Research Octane Number (исследовательский метод) = 84.8; MON - Motor Octane Number (моторный метод) = 79.9 и АКІ - Anti-Knock Index (антидетонационный коэффициент) = 82.3. Композиций с ЭТБЭ, синтезированных при всех исследованных температурах, повышает октановое число бензина. Наибольшее октановое число 91.6 наблюдается при добавлении композиции, полученной при температуре 70⁰С, где, именно, наблюдался максимальный выход ЭТБЭ равной 73%.

Результаты испытания влияния концентрации кислородсодержащей добавки на октановое число товарного бензина А-80 показали, что даже небольшое количество композиции с ЭТБЭ (1.67 %) в бензине достаточно сильно влияет на октановое число, а добавление к товарному бензину А-80 композицию в объеме 8.33 % способствует наибольшему увеличению октанового числа с 82.3 до 96.1 (рис. 1).

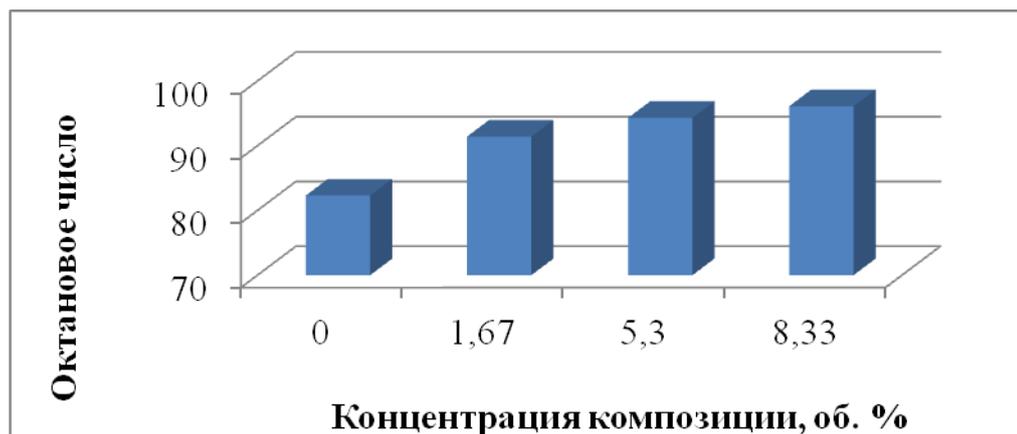


Рис. 1. Зависимость октанового числа смеси бензина АИ-80 от ЭТБЭ содержащей композиции

Это говорит о технологической и экологической эффективности использования композиций на основе ЭТБЭ и биоэтанола как высокооктановой добавки к бензину.

Литература

1. Yee K.F., Mohamed A.R., Tan, S.H. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. Vol 22. P. 604–620.
2. Saidakhmedov S.I., Kapustin V.M., Saidakhmedov A.I. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 2006. Vol. 42. No.2. P. 120-123.
3. Croezen H., Kampman B., Van de Vreede G., Sevenster M. Delft, 2007, – 63 p. <https://www.cedelft.eu/en/publications/716/etbe-and-ethanol-a-comparison-of-co2-savings>.
4. Clare Pennington. <https://www.icis.com/explore/resources/news/2019/07/30/10397938/europe-etbe-prices-fall-but-firm-premium-encourages-production>
5. Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Смирнов В.К., Кузнецов Е.В., Рахимов М.Н., Абрамов П.И., Ипатов Е.А. *Башкирский химический журнал.* 2011. Том 18. № 2. С. 48-51.). цеолит био.
6. Soto R., Fité C.*, Ramírez E., Bringué R., Cunill F. *Chemical Engineering Research and Design.* 2013. P.13
7. Vlasenko N.V., Kochkin Y.N., Serebri, T.G., Strizhak P.E. *Adsorption Science & Technology.* 2015. Vol. 33. № 6-8. P. 545–551.
8. Селенова Б.С., Голубева Н.Д., Дюсеналин Б.К. и др. *Кинетика и катализ.* 2011. Том 52. №2. С. 250-255.
9. Selenova B., Zharmagambetova A. *J. Mol. Catal.,* 2001. Vol. 177. No.1. P. 165 –170.

ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЛИГНИННОЙ БИОНЕФТИ

Калинина М.А., Куликов Л.А.

PLATINUM CATALYSTS FOR HYDRODEOXYGENATION OF LIGNIN-BASED COMPONENTS

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва

E-mail: kalmary@yandex.ru

В связи с увеличивающимися темпами роста потребления энергии и истощением запасов традиционных ресурсов, актуальной задачей становится поиск альтернативных источников энергии и сырья для получения моторных топлив. Одними из наиболее перспективных считаются возобновляемые источники, например, биомасса. Один из главных составляющих биомассы, лигнин, представляет собой гетерополимер, состоящий из замещенных фенольных звеньев, соединенных между собой простыми эфирными и углеродными связями. Этот распространенный в природе полимер - многообещающий возобновляемый природный источник фенолов и циклоалканов.

После извлечения из биомассы, лигнин обычно подвергают пиролизу, в результате чего получают жидкие продукты - бионефть. Особый интерес представляет возможность совместной переработки бионефти и нефтяных фракций. Однако непосредственное применение бионефти на нефтеперерабатывающих заводах осложнено, поскольку бионефть обладает высокой кислотностью, имеет низкую теплотворную способность, высокую вязкость и содержит большое количество кислородсодержащих соединений, что делает ее химически нестабильной.

Ключевая стадия для облагораживания бионефти - ее гидродеоксигенация, которая включает в себя реакции гидрирования и гидрогенолиза. Гидродеоксигенацию можно проводить как на промышленных сульфидных катализаторах, так и на катализаторах на основе благородных металлов. Применение наночастиц благородных металлов, таких как платина, рутений и палладий, обусловлено их чрезвычайно высокой активностью. Однако такие наночастицы необходимо стабилизировать, чтобы предотвратить их агломерацию и потерю активности.

Один из способов предотвращения агрегации наночастиц - использование пористых носителей, например пористых ароматических каркасов PAF. PAF представляют собой высокостабильные полимеры с жесткой структурой, состоящей из соединенных друг с другом ароматических звеньев. Такая структура не только стабилизирует наночастицы металлов, но также способствует диффузии ароматических

субстратов к активным центрам катализаторов. Это делает PAF перспективным носителем для разработки на их основе катализаторов гидродеоксигенации.

Целью данной работы было изучение активности Pt катализаторов на основе пористого ароматического каркаса PAF-30 и его сульфированного аналога PAF-30-SO₃H.

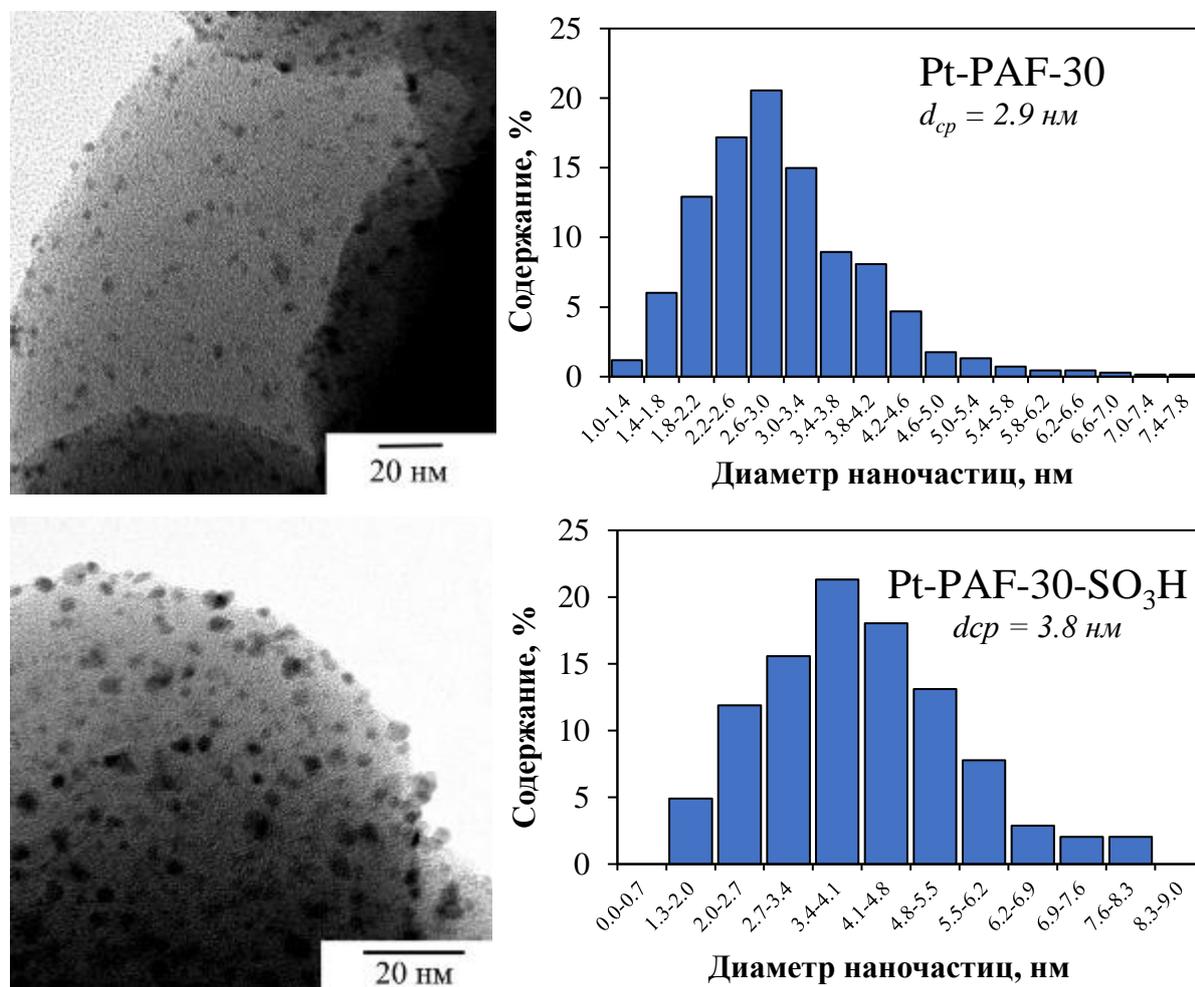


Рис. 1. Микрофотографии и распределение наночастиц по размерам для катализаторов Pt-PAF-30 и Pt-PAF-30-SO₃H.

Для катализатора Pt-PAF-30 распределение наночастиц по размерам близко к нормальному с максимумом 2.9 нм, что соотносится с размером пор носителя. Катализатор Pt-PAF-30-SO₃H характеризуется более крупными наночастицами, средний размер которых составляет 3.8 нм, и располагающимися преимущественно на поверхности носителя (рис.1).

Таблица 1. Параметры пиков спектров РФЭС для платиновых катализаторов.

Катализатор	Параметр	Pt ⁰	Pt ⁴⁺
Pt-PAF-30 (5.58% Pt)	Энергия связывания, эВ	Pt _{7/2} – 71.5	Pt _{7/2} – 74.8
		Pt _{5/2} – 74.8	Pt _{5/2} – 77.6
	Содержание, %	76	24
Pt-PAF-30-SO ₃ H (6.74% Pt)	Энергия связывания, эВ	Pt _{7/2} – 71.1	Pt _{7/2} – 73.7
		Pt _{5/2} – 74.4	Pt _{5/2} – 75.2
	Содержание, %	57	43

Полученные катализаторы были также исследованы методом РФЭС (табл. 1, рис. 2). Согласно полученным результатам, катализатор Pt-PAF-30 состоит в основном из Pt⁰ (76%) и содержит гораздо меньшее количество окисленной формы металла Pt⁴⁺ (24%). Катализатор на основе модифицированного носителя Pt-PAF-30-SO₃H содержит меньше нуль-валентной платины (57%) по сравнению с Pt-PAF-30 и больше Pt⁴⁺ (43%).

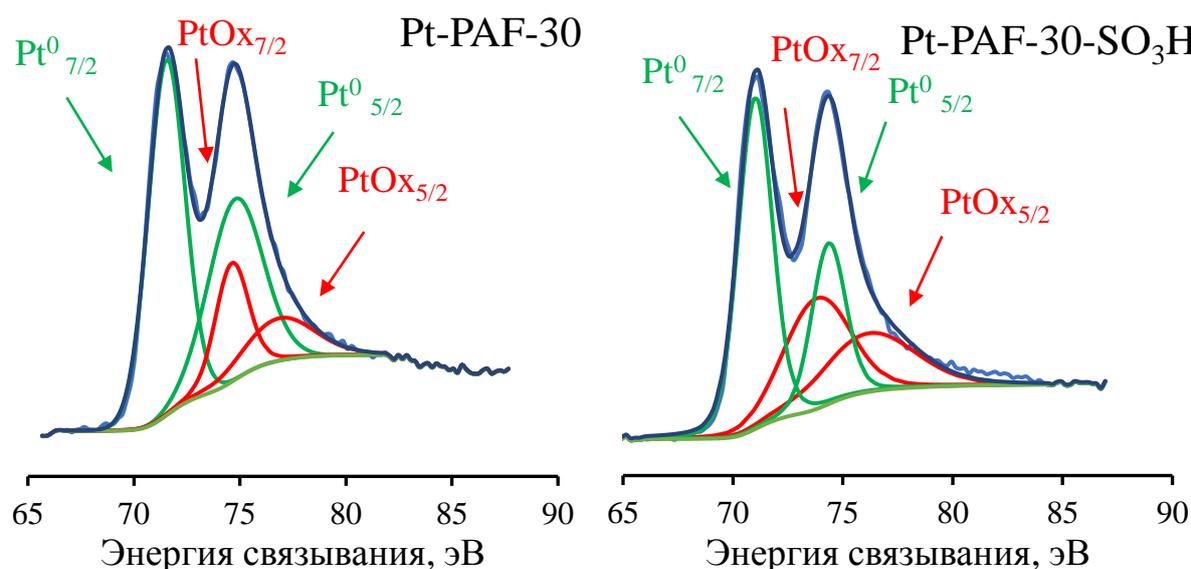


Рис. 2. РФЭС спектры катализаторов Pt-PAF-30 и Pt-PAF-30-SO₃H.

Активность полученных катализаторов была изучена в реакции гидрирования гваякола, катехола и вератрола при температуре 250 °С и давлении водорода 3,0 МПа в присутствии изопропилового спирта (табл. 2). Установлено, что наличие кислотных центров приводит к значительному увеличению выхода продукта деоксигенации - циклогексана. Следует отметить, что реакция гидрирования ароматического кольца происходит практически полностью для обоих исследуемых катализаторов, однако наличие кислотных центров в Pt-PAF-30-SO₃H заметно ускоряет реакции

дегидроксилирования и деметоксилирования. На основании полученных результатов было сделано предположение, что отщепление -ОН группы энергетически более выгодно, чем отщепление -ОМе группы.

Таблица 2. Результаты каталитических экспериментов

Pt-PAF-30	32	2	32	5	-	27
Pt-PAF-30-SO ₃ H	19	-	5	-	7	62
Pt-PAF-30	80	-	-	-	9	1
Pt-PAF-30-SO ₃ H	-	6	9	3	-	65
Pt-PAF-30		49	40	1		15
Pt-PAF-30-SO ₃ H		-	-	5		95

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (проект № 20-19-00380).

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЛИГНИНА, ДЛЯ СИНТЕЗА 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

Каримов О.Х.

APPLICATION OF CATALYSTS PRODUCED FROM LIGNIN FOR THE SYNTHESIS OF 5-HYDROXYMETHYLFURFUROL

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

E-mail: karimov.oleg@gmail.com

В последние годы особый интерес проявляется к использованию твердых кислот для получения фурфурола и его производных, например, 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ). Спектр применения этого вещества достаточно широк – от производства полимеров, продуктов тонкого химического синтеза до добавок к моторным топливам. 5-ГМФ является универсальным предшественником для синтеза широкого спектра веществ с высокой добавочной стоимостью: моторных топлив, полимеров, растворителей, лекарств и др.

К настоящему времени предложены различные подходы получения 5-ГМФ путем кислотной дегидратации гексозных моносахаридов, в основном, глюкозы и фруктозы, в различных условиях и в присутствии различных типов катализаторов. Наибольшую активность при этом проявляют твердые кислотные катализаторы на основе углеродных материалов [1, 2]. Одним из перспективных материалов для получения кислотных катализаторов может стать компонент древесины – лигнин, являющийся сегодня, в основном, отходом переработки древесины и не находящим квалифицированного применения в виду сложной нерегулярной структуры. Тем не менее этот биополимер обладает высоким содержанием углерода и развитой капиллярно-пористой поверхностью. А его использование для создания катализаторов решает проблему переработки отходов целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности, способствуя к переходу к возобновляемым ресурсам в катализе.

Установлено, что твердые кислоты, полученные из лигнина, являются хорошими катализаторами синтеза 5-ГМФ. В работе [3] была показана успешная дегидратация фруктозы и изомеризации/дегидратации глюкозы (рис. 1, маршруты *b* и *c*) с использованием твердого кислотного катализатора, полученного из крафт-лигнина карбонизацией и сульфированием. При дегидратации в смеси ДМСО и ионной жидкости (хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия) под действием микроволнового излучения конверсия фруктозы составила 99%, выход 5-ГМФ - 71%. В сравнении с образцами, полученными аналогично из другого растительного сырья (глюкозы, фруктозы, целлюлозы, бамбука и шелухи растения ятрофы), катализатор из лигнина

продемонстрировал лучшие результаты. Кроме того, катализатор не сильно теряет активность, после пяти циклов выход продукта снизился только на 7%.

В другой работе [4] был получен эффективный кислотный катализатор дегидратации фруктозы и инулина в среде ионной жидкости (хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия) из сульфитного лигнина - лигносульфоната (рис. 1, маршрут *a*). Выход 5-ГМФ составил 93.4% при дегидратации фруктозы. В случае с получением 5-ГМФ из инулина, то процесс обычно протекает в две стадии. На первой инулин гидролизуется во фруктозу, которая далее дегидратируется в 5-ГМФ (рис. 1, маршрут *d*). Авторы исследования отмечают высокий выход продукта 52 % за одну стадию.

Одностадийность синтеза 5-ГМФ из инулина продемонстрировали и на другом катализаторе на основе сульфированного аморфного углерода, полученного гидротермальной карбонизацией щелочного лигнина [5]. При каталитической дегидратации инулина в среде ионной жидкости (хлорида 1-аллил-3-метилимидазолия) выход 5-ГМФ составил 65%.

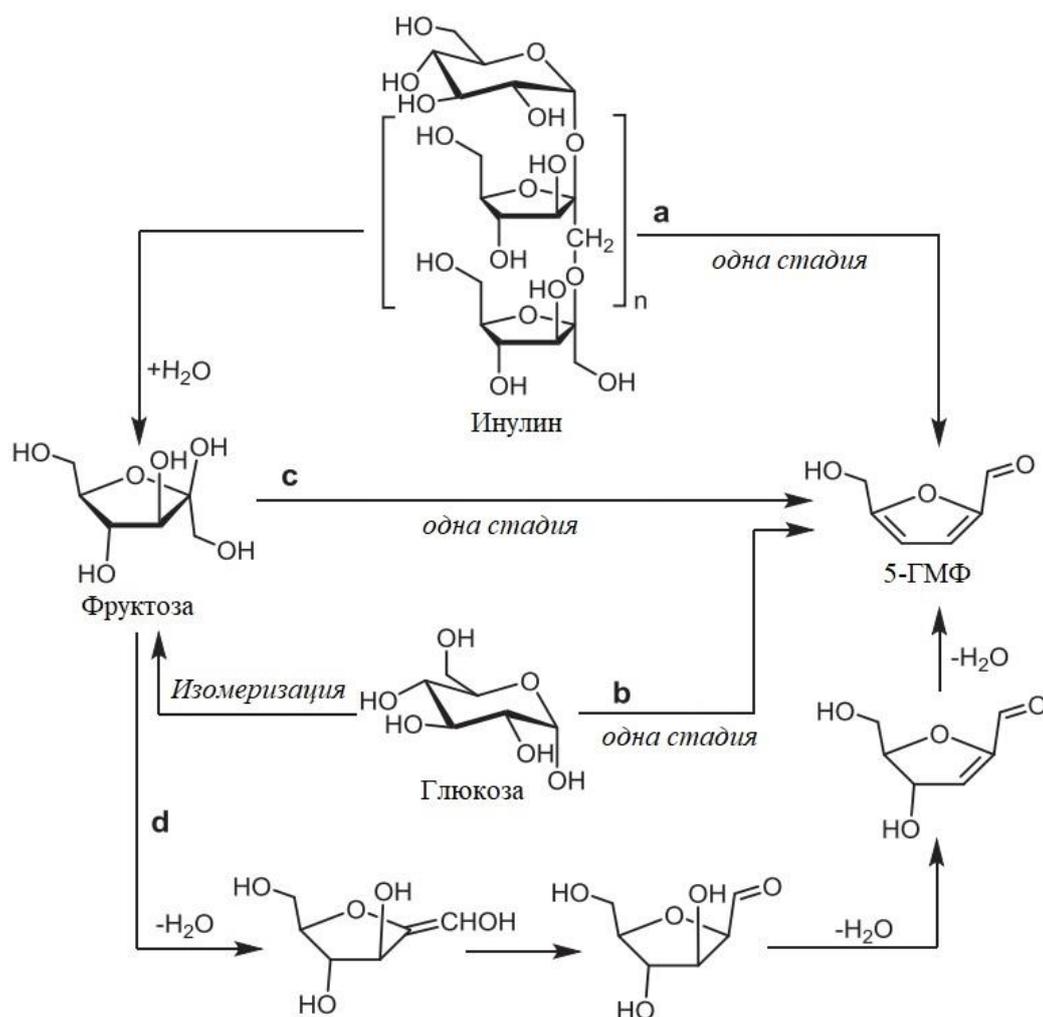


Рис. 1. Маршруты реакций дегидратации сахаридов в 5-ГМЦ.

В работе [6] предложили способ приготовления катализатора, позволяющий увеличить его текстурные свойства и одновременно решающий проблему его выделения в процессе регенерации от образующихся продуктов реакции, например, гуминов. Катализатор приготовили из ферментативного гидролизного лигнина путем пропитки раствором FeCl_3 , карбонизацией и сульфированием. Полученный катализатор имеет площадь поверхности $234.61 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем макропор $0.1402 \text{ см}^3/\text{г}$. При полной конверсии фруктозы в среде ДМСО выход 5-ГМФ составил 81.1%. Кроме того, катализатор легко выделить из реакционной массы с помощью внешнего магнитного поля, благодаря присутствию в катализаторе магнитных наночастиц Fe_3O_4 . Катализатор не теряет активности при пяти циклах.

Для получения эффективных кислотных катализаторов возможно использование различных модифицированных лигнинов – крафт-лигнина, сульфитного лигнина (лигносульфоната), щелочного и гидролизного лигнина.

Литература

1. Громов Н.В., Таран О.П., Яценко Д.А., Аюпов А.Б., Лоппине-Серани А., Амони С., Агабеков В.Е. Журнал Сибирского Федерального университета. Серия: Химия. 2014. Том 7. № 1. С. 87-99.
2. Кугатов П.В. Башкирский химический журнал. 2011. Том 18. № 1. С. 98-105.
3. Guo F., Fang Z., Zhou T.-J. Bioresource Technology. 2012. Vol. 112. P. 313-318.
4. Xie H., Zhao Z.K., Wang Q. ChemSusChem, 2012. Vol. 5. Iss. 5. P. 901-905.
5. Kang S., Ye J., Zhang Y., Chang J. RSC Advances. 2013. Vol. 3. Iss. 20. P. 7360-7366.
6. Hu L., Tang X., Wu Z. et al. Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 263. P. 299-308.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЦИНКА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ТИПА ZSM-5 В ПРЕВРАЩЕНИИ
ЭТАНОЛА**

**Бабаева Б.А.¹, Мамедов Э.С.², Грязнов Р.А.², Ахмедова Н.Ф.¹
INFLUENCE OF ZINC CONCENTRATION ON PHYSICAL-CHEMICAL AND
CATALYTIC PROPERTIES OF ZEOLITE TYPE ZSM-5
IN THE CONVERSION OF ETHANOL**

¹Бакинский Государственный университет, Азербайджан, Баку

E-mail: eyyub-84@mail.ru

²Бакинский Филиал МГУ им. М.В. Ломоносова, Азербайджан, Баку

В настоящее время этанол рассматривается как один из главных заменителей углеводородного сырья C₂-C₃ и ароматических углеводородов. Для процесса конверсии этанола в качестве основного катализатора предлагается использовать цеолиты типа HZSM-5, содержащие переходные металлы [1.2].

Целью настоящего сообщения являлось изучение влияния концентрации Zn на физико-химические и каталитические свойства H-ZSM-5 в превращении этанола в моторные топлива.

Для исследования структуры и состояния поверхности катализаторов был применён комплекс физико-химических методов: РФА, электронная микроскопия, БЭТ, температурно-программированная десорбция с использованием аммиака и пиридина.

Изучение каталитической активности цеолита Zn/HZSM-5 проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 300⁰-500⁰С, при атмосферном давлении с объёмной скоростью подачи этанола 1 ч⁻¹.

Установлено, что катализатор проявляет активность в реакциях изомеризации и ароматизации. Максимальный выход изоалканов наблюдается при 350⁰С, а ароматических углеводородов при 400⁰С-430⁰С. Максимальное содержание толуола и ксилолов в продуктах реакции наблюдается при 400⁰С.

Установлено, что концентрация цинка играет существенную роль в изомеризации и ароматизации углеводородов, образующихся при превращении биоэтанола. Увеличение концентрации Zn в цеолите до 2.0 мас.% приводит к возрастанию изомеризирующей и ароматизирующей селективности. Показано, что катализатор состава 2% Zn-НЦВМ обладает высокой изомеризирующей и ароматизирующей селективностью. Наилучшие данные получены при температуре 350⁰С. Полученный катализат соответствует стандарту ЕВРО-5 по содержанию бензола и олефинов в топливе (<1.0%).

С увеличением температуры увеличивается октановое число катализата за счёт увеличения содержания ароматических углеводородов и изоалканов. Наилучший углеводородный состав достигается при 350⁰С: изоалканы – 22.3 мас.% и арены – 13.1 мас.%. Октановое число катализата по ИМ составляет 108.

Изменение каталитических свойств HZSM-5 при их модифицировании Zn связано с существенным снижением концентрации сильных брэнстедовских центров. На HZSM-5, обладающим только сильными кислотными центрами (538 мкмоль/г), скорость реакции крекинга углеводородов существенно выше скорости реакций изомеризации, что приводит к более низкому выходу жидких углеводородов.

Таким образом, в результате модифицирования в HZSM-5 цинком происходит перераспределение кислотных центров и образование металлических центров, участвующих в изомеризации и ароматизации углеводородов, входящих в состав прямогонной бензиновой фракции.

Литература

1. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Теоретические основы химической технологии. 2014. Том 1. № 48, С. 77.
2. Муниров Т.А., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р., Ахметов А.Ф., Хамзин Ю.А., Ганцев А.В., Амангельдиев Д.М. Сетевое издание Нефтегазовое дело. 2018. № 5. С.58.

ЭКОЛОГИЧНЫЙ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ ПОДХОД К ОБЕССЕРИВАНИЮ НЕФТИ

**Маслова О.В.¹, Сенько О.В.^{1,2}, Степанов Н.А.^{1,2}, Гладченко М.А.^{1,2},
Гайдамака С.Н.^{1,2}, Акопян А.В.¹, Поликарпова П.Д.¹, Есева Е.А.¹, Лысенко С.В.¹,
Анисимов А.В.¹, Ефременко Е.Н.^{1,2}**

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY RESOURCE-SAVING APPROACH TO DESULPHURIZATION OF OIL

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва*

E-mail: elena_efremenko@list.ru

² *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва*

Несмотря на активно ведущийся поиск конкурентоспособных альтернативных видов топлив и возобновляемых источников сырья для нефтехимической промышленности, на сегодняшний день нефть все еще остается основным ресурсом и, по всей видимости, в ближайшей перспективе кардинального изменения в этой сфере не произойдет. При этом в связи с повсеместным введением жестких ограничений на уровне нормативно-правовых актов различных стран острыми и актуальными для всех отраслей промышленности, связанных с добычей и переработкой углеводородного сырья в топливо, на сегодняшний день являются вопросы, касающиеся обеспечения ресурсосбережения и рационального природопользования - неотъемлемых условий формирования устойчивого развития. В частности, значения экологических стандартов, касающихся допустимого содержания серы в топливе, только с 1999 по 2015 гг. сократились в 15 раз (от «не более 150 ppm» - по стандарту Евро-3 до «не более 10 ppm» - по стандарту Евро-5). Соединения серы, присутствующие в нефти, представляют собой проблему не только для топливной промышленности, но и для нефтехимической отрасли, так как присутствие в сырье соединений серы приводит к быстрому износу катализаторов при проведении химических реакций. Применяемые процессы обессеривания либо не позволяют проводить глубокую очистку нефти от серы до достижения новых нормативных значений, либо не отличаются экономической целесообразностью. В этой связи актуальным в настоящее время является поиск новых эффективных экологических подходов к обессериванию нефтяного сырья и топлива.

С учетом требований современных стандартов качества топлив при использовании модельных сред, содержащих бензотиофен и дибензотиофен, а также образцов разных нефтяных фракций продемонстрирована возможность применения экологичного ресурсосберегающего химико-биологического трехстадийного подхода к обессериванию углеводородного сырья [1-2]. Подход разработан в ходе междисциплинарного взаимодействия специалистов в области нефтехимии и

биотехнологии и включает следующие основные стадии: 1) химическое окисление серосодержащих соединений, находящихся в исходном сырье, при использовании в качестве основного окислителя экологичного, дешевого и доступного пероксида водорода, 2) извлечение окисленных форм серы из очищаемого сырья экстракцией при использовании предварительно отобранных по эффективности, доступности, стоимости, возможностям получения из возобновляемого сырья и дальнейшей биокаталитической трансформации экстрагентов - этанола или диметилформамида (ДМФА), 3) биотрансформация полученных серосодержащих экстрактов в анаэробном биореакторе вместе с отходами возобновляемого сырья (гидролизаты биомассы микроводоросли *Chlorella vulgaris*, полученные после экстракции липидов, гидролизаты стеблей топинамбура и др.) с получением биогаза и сульфидов с использованием иммобилизованных в криогель поливинилового спирта оптимизированных по составу с учетом особенностей каждого отдельного исходного сырья искусственно сформированных консорциумов микроорганизмов (Таблица 1), выступающих в роли биокатализаторов [1-6]. Разрабатываемый подход помимо экологичности отличается ресурсосбережением и экономичностью, так как подразумевает биокаталитическую трансформацию экстрактов и отходов возобновляемого сырья в биогаз, что предотвращает возможные потери углеводородного скелета органических окисленных форм серы, извлекаемых из очищаемого топлива в ходе экстракции [6]. Важным является и тот факт, что подход открывает возможности вовлечения возобновляемого сырья в нефтехимические технологии, в частности, из возобновляемого сырья возможно получение предложенных экстрагентов. Предложена также перспективная схема объединения рассматриваемого процесса химико-окислительного обессеривания нефти с процессом гибридного химического производства ценного для инновационных областей медицины и фармацевтики полимера – полиаспарагиновой кислоты [7-8].

Важно отметить, что включение биокатализаторов в гибридные химические процессы стало возможным при их использовании в иммобилизованном виде. Для иммобилизации анаэробных клеток успешно апробирован перспективный носитель - криогель поливинилового спирта [9].

Помимо повышения устойчивости клеток к токсичному воздействию химических соединений иммобилизация биокатализаторов позволяет сосредотачивать и/или равномерно распределять их в нужном количестве в одном или нескольких биореакторах, при необходимости организовывать непрерывный процесс и легко отделять биокатализаторы от реакционной среды после использования.

Таблица 1. Биокатализаторы, которые помимо анаэробного ила могут быть дополнительно введены в процесс при проведении направленной биотрансформации экстрактов разных нефтяных фракций, содержащих окисленные формы серы, в биогаз и сульфид [1-2, 4, 10-12].

Биокатализатор	Основная функция
Сульфатвосстанавливающие бактерии, например, <i>Desulfovibrio vulgaris</i>	Восстановление окисленных форм серы до сульфида
<i>Clostridium acetobutylicum</i>	Биотрансформация сложных органических соединений до более простых (ацетат, бутанол, этанол и др.), являющихся исходным субстратом для других микроорганизмов консорциума, в частности, метаногенов – продуцентов биогаза с высоким содержанием метана
Дрожжи, например, <i>Candida maltosa</i> , <i>Candida guilliermondii</i> , <i>Candida lipolytica</i>	Биотрансформация сложных органических соединений, в том числе предельных углеводов преимущественно нормального строения состава от C ₁₈ H ₃₈ до C ₃₅ H ₇₂ через окислительное декарбоксилирование пирувата в ацетат - исходный субстрат для метаногенов – продуцентов биогаза с высоким содержанием метана
Углеводород окисляющие бактерии, проявляющие синергизм, например, <i>Rhodococcus ruber</i> , <i>Rhodococcus erythropolis</i>	Биодеградация различных компонентов нефти и нефтепродуктов таких как, n-алканы, простые ароматические соединения, разветвленные алканы, циклоалканы, изопреноиды и конденсированные ароматические системы, с образованием ряда промежуточных продуктов, являющихся исходным субстратом для других микроорганизмов консорциума
Синтрофные бактерии с общим названием <i>Methanobacillus omelianskii</i>	Биоконверсия этанола в ацетат, являющийся исходным субстратом для метаногенов – продуцентов биогаза с высоким содержанием метана
Продуценты диметилформамаидазы, например, <i>Paracoccus denitrificans</i> , <i>Paracoccus huijuniae</i> , <i>Catellibacterium nanjingensis</i> , <i>Catellibacterium nanjingensis</i> , <i>Hyphomicrobium nitrativorans</i> , <i>Bradyrhizobium japonicum</i> , <i>Bradyrhizobium canariense</i> , <i>Burkholderia denitrificans</i>	Биоконверсия ДМФА по пути: ДМФА → диметиламин → → → метан при постоянном присутствии нитрата в среде и активизации нитратредуцирующего анаэробного процесса

Таким образом, разработан и апробирован на реальных образцах экологичный ресурсосберегающий, отвечающий критериям зеленой химии, подход к обессериванию

нефти, обеспечивающий остаточное содержание серы в очищаемом исходном сырье на уровне 10 ppm и ниже.

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-29-05064).

Литература

1. Senko O. et al. *Molecules*. 2019. V. 24. №. 9. P. 1736.
2. Акопян А.В. и др. *Химическая технология*. 2020. №6, в печати.
3. Анаэробные биокатализаторы в процессах трансформации сульфонов / О. В. Сенько, О. В. Маслова, М. А. Гладченко и др. // *Химические технологии функциональных материалов: материалы V Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции, посвященной 85-летию Казахского национального университета им. аль-Фараби*. НГТУ Новосибирск. 2019. С. 14–16.
4. Senko O. et al. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2019. Vol. 525. №. 1. P. 012089.
5. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Биомасса микроводорослей как дополнительный компонент среды при получении биогаза и проведении анаэробной биоконверсии смеси органических серосодержащих соединений // *Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2020): материалы XVI Международной научно-технической конференции: в 2 т. / Уфимск. гос. авиац. техн. ун-т. Т. 1. РИК УГАТУ Уфа*. 2020. С. 240–243.
6. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Перспективы включения растительных отходов в процесс комбинированного химико-биологического обессеривания углеводородного сырья // *Инновационные материалы и технологии : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. БГТУ Минск*. 2020. С. 139–142.
7. Maslova O., Senko O., Stepanov N., Efremenko E. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. 2019. V. 525. №. 1. P. 012037.
8. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2018. № 4. С. 614–623.
9. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е. Н. Иммобилизация как подход к интенсификации некоторых анаэробных процессов // *Инновации в технологиях и образовании: сб. ст. участников XII Между-народной научно-практической конференции Инновации в технологиях и образовании, 21-22 марта 2019 г.: / Филиал КузГТУ в г. Белово. – Белово: Изд-во КузГТУ, Кемерово, Россия; Изд-во филиала*

КузГТУ в г. Белово, Россия; Изд-во ун-та Св. Кирилла и Св. Мефодия Велико Тырново, Болгария. 2019. С. 82–86.

10. ГОСТ 28179-89 Дрожжи кормовые – паприн.

11. Sharma S.L., Pant A. Biodegradation. 2000. Vol. 11. P. 289-294.

12. Zhe Kong et all. Bioresource Technology. 2019. Vol. 282. P. 482–493.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОМАССЫ КЛЕТОК ФОТОТРОФНЫХ
МИКРООРГАНИЗМОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЕВОГО ИСТОЧНИКА ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ БИОНЕФТИ**

Сенько О.В.^{1,2}, Маслова О.В.¹, Степанов Н.А.^{1,2}, Лягин И.В.^{1,2}, Ефременко Е.Н.^{1,2}

**PROSPECTS FOR USING PHOTOTROPHIC MICROORGANISMS CELLS
BIOMASS AS A RAW MATERIAL SOURCE FOR PRODUCING BIOOIL**

¹ *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва*

E-mail: elena_efremenko@list.ru

² *Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва*

Растительное сырье, используемое в большинстве случаев для получения бионефти, не обладает высокой степенью постоянства состава, что в свою очередь сказывается на качественных характеристиках конечного продукта, возникают трудности в ходе его стандартизации. В связи с этим особое внимание сегодня уделяется биомассе микробного происхождения, так как переработка такой биомассы с относительно стабильным биохимическим составом является достаточно легко реализуемым и контролируемым процессом. В частности, для получения бионефти перспективным является использование биомассы клеток фототрофных микроорганизмов [1].

Установлено, что в целом биомасса клеток микроводорослей и цианобактерий, накопленная в автотрофных условиях, может иметь разнообразный биохимический состав (Таблица 1). Однако, следует отметить, что биохимический состав биомассы одного и того же штамма можно целенаправленно варьировать путем изменений условий культивирования [2-4]. С точки зрения экономически обоснованного подхода к получению бионефти, состав которой может быть воспроизведен и стандартизирован, наиболее интересным представляется использование биомассы клеток фототрофов, в составе которых преобладают белки и углеводы или преимущественно липиды (Таблица 1). На сегодняшний день известно, что при пиролизе биомассы микроводорослей в первую очередь разлагаются белки и углеводы (160–360°C), а затем термической деструкции подвергаются липиды (от 340–360°C до 520°C).

При этом экономическая целесообразность получения бионефти из биомассы микроорганизмов может быть обеспечена за счет использования сточных вод того или иного состава в качестве питательной среды для культивирования фототрофов [3-4]. Так ранее нами уже было установлено, что разбавление сточных вод, введение в их состав дополнительного источника углерода (отхода производства биодизеля - глицерина) приводит к изменению биохимического состава микроводорослей и цианобактерий в целевом направлении [4].

Таблица 1. Биохимический состав биомассы клеток некоторых фототрофных микроорганизмов (коллекция фототрофных микроорганизмов ИБХФ РАН), использование которой целесообразно для получения бионефти

Штамм	Доля, %		
	Белки	Углеводы	Липиды
<i>Arthrospira / Spirulina platensis</i>	40.9±0.7	40.8±3.4	19.0±1.5
<i>Nannochloropsis sp.</i>	22.0±1.2	50.0±4.1	19.9±1.0
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	31.3±1.2	46.5±4.5	18.0±4.0
<i>Dunaliella salina</i>	5.4±0.9	69.7±5.5	9.1±0.9
<i>Galdieria partita</i>	41.8±3.0	50.0±5.5	7.5±1.2
<i>Chlorella vulgaris</i>	7.0±0.8	55.6±4.3	16.5±1.7
<i>Cosmarium sp.</i>	19.9±1.2	58.4±4.5	6.7±0.9
<i>Nostoc sp.</i>	20.4±1.5	52.3±4.4	9.2±0.9

Повышение целесообразности направленного накопления биомассы клеток фототрофных микроорганизмов возможно также при использовании иммобилизованного в криогель поливинилового спирта инокулята за счет следующих факторов:

- многократное использование одних и тех же клеток в качестве инокулята для ускоренного накопления биомассы, подлежащей переработке;
- увеличение толерантности клеток к возможным токсичным компонентам сточных вод, колебаниям их химического состава и физических свойств;
- сокращению лаг-периода в процессе роста биомассы клеток.

Таким образом, при использовании определенных штаммов микроводорослей и цианобактерий с преобладанием необходимых компонентов в составе их биомассы, а также сточных вод в качестве питательных сред (при соблюдении их определённого химического состава) и иммобилизованного инокулята, биомасса фототрофов представляет собой перспективный сырьевой источник для получения бионефти, в том числе с возможным ее комбинированием с другими имеющимися в наличии сырьевыми источниками.

*Работа профинансирована в рамках выполнения государственного задания
(АААА-А16-116052010081-5).*

Литература

1. Ефременко Е.Н., Мамедова Ф.Т., Сенько О.В. и др. Наука, образование, производство в решении экологических проблем (Экология-2020): материалы XVI Международной научно-технической конференции. 2020. Том. 1. С. 222.
2. Сенько О.В., Степанов Н.А., Маслова О.В. и др. Инновации в технологиях и образовании: сб. ст. участников XII Международной научно-практической конференции Инновации в технологиях и образовании. 2019. С. 32.
3. Маслова О.В., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Современная мировая экономика: проблемы и перспективы в эпоху развития цифровых технологий и биотехнологии: сборник научных статей международной научной конференции. 2019. С. 171.
4. Сенько О.В., Маслова О.В., Лягин И.В. и др. Экологические чтения – 2018. 2018. С. 263.

**ГИДРОПЕРЕРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ БИОНЕФТИ РАЗЛИЧНОЙ
ПРИРОДЫ НА РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ
МЕЗОПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ**

**Ролдугина Е.А., Бороноев М.П., Шакиров И.И., Караханов Э.А.
HYDROTREATMENT OF LIGNIN- AND CELLULOSE-DERIVED COMPONENTS
OF BIO-OIL OVER RU CATALYSTS BASED ON MESOPOROUS SUPPORTS**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: rolduginakate@mail.ru

Современные стратегии развития крупнейших мировых компаний предполагают использование технологий по созданию топлив и ценных химических веществ, которые способны обеспечить сокращение выбросов углекислого газа. Одним из способов достижения углеродной нейтральности является внедрение в производство энергоносителей на базе возобновляемого сырья [1]. Лигноцеллюлозная биомасса (древесные и растительные отходы) является одним из перспективных видов возобновляемого сырья, а получаемая из нее по технологии быстрого пиролиза бионефть может быть использована в производстве топлива. Из-за большого содержания кислорода и воды, придающих сырью нежелательные физико-химические свойства (высокая вязкость и кислотность, несмешиваемость с углеводородами, высокая коррозионность и др.), бионефть непригодна для прямого использования в качестве моторного топлива, поэтому требуется её дальнейшая гидропереработка [2].

Для эффективного удаления кислорода из состава бионефти катализатор гидрооблагораживания должен обладать кислотными и гидрирующими активными центрами, для конверсии объёмных лигниновых и других олигомерных фрагментов – развитой пористой структурой [3]. В данной работе в качестве кислотного агента предлагается использовать структурированные мезопористые материалы на основе оксидов алюминия, циркония и титана, модифицированных оксидом кремния, обладающие различными кислотными и текстурными характеристиками, в качестве активной фазы – наночастицы рутения. Катализаторы получены различными способами и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. В качестве компонентов бионефти был изучен ряд замещенных фенолов, фурфурол и левулиновая кислота. Для приближения состава модельной смеси к составу бионефти исследована гидропереработка гваякола (2-метоксифенола) при введении в систему фурфурола. Состав продуктов определяли методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии.

Гидропереработка фенольных субстратов в присутствии воды в качестве второго компонента протекает по схожему маршруту с образованием циклогексанов,

циклогексанолов, бензолов и фенолов. Чем больше в субстрате карбонильных и гидроксильных групп – тем ниже активность катализатора. Степень конверсии и деоксигенации также определяется стерическими ограничениями, возникающими при подходе объемных молекул к активным центрам катализатора и протеканием побочных реакций, связанных с природой функциональных групп. В газовой фазе вне зависимости от природы функциональных групп наблюдался только метан.

Несмотря на то, что показатели конверсии субстратов на катализаторе Ru/*m*-TiO₂-SiO₂ (Ti/Si=10) были выше, чем на Ru/*m*-Al₂O₃-SiO₂ (Al-HMS, Al/Si=10) и Ru/*m*-ZrO₂-SiO₂ (Zr/Si=1), его деоксигенирующая способность оказалась значительно ниже – реакция протекала с меньшим выходом продуктов, не имеющих в составе кислородсодержащих групп (табл. 1). Это можно объяснить меньшей кислотностью образца на основе *m*-TiO₂-SiO₂ и отсутствием в носителе сильных кислотных центров.

Таблица 1. Гидропереработка гваякола на Ru катализаторах

Катализатор	Конв., %	Селективность, %			
		бензол	циклогексан	фенол+анизол	циклогексанол + метоксициклогексанол
Ru/ <i>m</i> -TiO ₂ -SiO ₂	100	-	27	-	73
Ru/Al-HMS	76	2	34	10	54
Ru/ <i>m</i> -ZrO ₂ -SiO ₂	22	8	7	10	67

Условия: катализатор (0.1 г, 1 мас.% Ru), m(субстрата)=m(H₂O)=0.5 г, 200°C, 5 МПа H₂, 3 ч

В интервале температур 200-300°C в результате гидропереработки фурфурола в водной среде на исследуемых катализаторах образуется многокомпонентная смесь продуктов – C₄-C₅ спиртов, тетрагидрофуранов, циклопентанола, ТГФС и продуктов конденсации. В аналогичных условиях при гидропереработке левоулиновой кислоты, также образующейся в ходе разрушения фрагментов целлюлозы/гемицеллюлоз, формирования многокомпонентной смеси не наблюдалось. Продуктом реакции был γ-валеролактон (табл. 2).

Таблица 2. Гидропереработка левоулиновой кислоты на Ru катализаторах

Катализатор	Конверсия (%)	Селективность по γ-валеролактону (%)
Ru/Al-HMS	100	100
Ru/ <i>m</i> -ZrO ₂ -SiO ₂	80	100
Ru/ <i>m</i> -TiO ₂ -SiO ₂	100	100

Условия: катализатор (0.1 г, 2 мас.% Ru), 0.25 г субстрата, 1 г воды, 200°C, 5 МПа H₂, 2 ч

При 200°C конверсия гваякола в присутствии фурфурола составила только 4% (при конверсии фурфурола 81%). Циклогексан в продуктах реакции не обнаружен; реакционная смесь содержала циклогексанола (рис. 1).

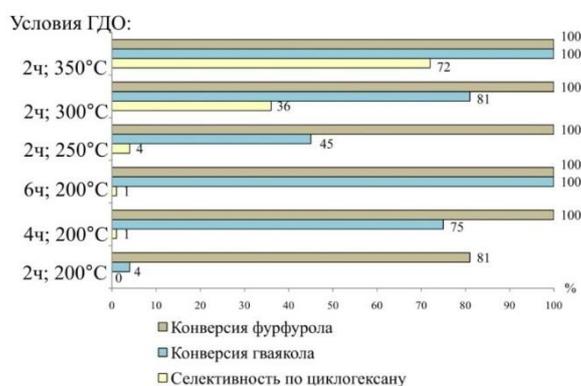


Рис. 1. Гидропереработка гваякола в присутствии фурфурола в водной среде на Ru/Al-HMS при различных условиях.

Условия: 2%Ru/Al-HMS(10) (0.1 г), 0.25 г фурфурола, 0.5 г гваякола, 0.5 г H₂O, 5 МПа H₂.

Введение фурфурола в реакционную смесь снижает активность катализатора, что объясняется конкурентной адсорбцией субстратов. Повышению конверсии гваякола способствует увеличение времени и температуры реакции. При 200°C увеличение времени реакции до 6 ч привело к полному превращению обоих субстратов, однако гидрирования-деоксигенации гваякола с образованием циклогексана при этом не происходило. При 250°C конверсия гваякола составила 45% с селективностью по циклогексану 4%. При 350°C достигнута полная конверсия гваякола с выходом циклогексана 72%. Присутствие гваякола в реакционной смеси практически не оказывало влияния на степень превращения фурфурола.

Разрабатываемые системы на основе мезопористых материалов позволяют осуществлять гидропереработку отдельных модельных соединений бионефти в водной среде с высокой конверсией и селективностью по целевым компонентам биотоплив. Однако сложный состав реальной бионефти и взаимное влияние ее компонентов на активность катализатора влекут необходимость применения жестких условий проведения процесса и требуют дальнейшей модификации каталитических систем с целью увеличения их стабильности и активности.

Литература

1. Talmadge M.S., Baldwin R.M., Bidy M.J. et al. Green Chemistry. 2014. Vol. 16. P. 407.
2. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., et al. Applied Catalysis A: General. 2011. Vol. 407. P. 1.
3. Robinson A.M., Hensley J.E., Medlin J.W. ACS Catalysis. 2016. Vol. 6(8). P. 5026.