

ISSN 0028-2421

Том 64, Номер 1

Январь - Февраль 2024



НЕФТЕХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 1, 2024

Памяти академика И. И. Моисеева	3
Добавки к катализатору крекинга для снижения содержания токсичных компонентов в дымовых газах (обзор) <i>О. В. Потапенко, Т. В. Бобкова, К. И. Дмитриев, Е. О. Кобзарь, В. П. Доронин, Т. П. Сорокина, А. С. Юртаева, В. А. Ковеза</i>	5
Регенерация и реактивация катализаторов гидроочистки (обзор) <i>Д. Д. Уваркина, С. В. Будуква, О. В. Климов</i>	19
Методология получения и анализа углеводородов алмазоподобного строения (от адамантанов до тетрамантанов) состава $C_{10}-C_{23}$ в нефтях <i>Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц, Г. А. Гаджиев</i>	42
Окисление пироконденсата и некоторых его непредельных компонентов пероксидом водорода в присутствии полиоксвольфрамата, модифицированного катионами церия <i>Х. М. Алимарданов, Э. С. Мусаева, Н. И. Гарибов, Н. Р. Дадашова</i>	55
Катализаторы гидроизомеризации <i>n</i> -алканов на основе цеолита HZSM-23 и сульфидов NiMo <i>Т. С. Богомоллова, М. Ю. Смирнова, О. В. Климов, А. С. Носков</i>	64
Особенности синтеза сложных эфиров пентаэритрита в различных растворителях <i>Ю. Ф. Иванова, В. В. Емельянов, С. В. Леванова, Д. А. Фетисов, В. А. Шакун, Е. Л. Красных</i>	73
Получение метилциклопентана в процессе дегидрирования <i>n</i> -гексана на пористых керамических платино-оловянных конвертерах <i>А. С. Федотов, Д. Ю. Грачев, М. В. Цодиков</i>	80
Зависимость селективности гидрирования фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов от типа их носителя и параметров реакции <i>М. П. Бороньев, И. И. Шакиров, Е. А. Ролдугина, Ю. С. Кардашева, В. Ю. Верченко, С. В. Кардашев</i>	86

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА И. И. МОИСЕЕВА

15 марта 2024 г. исполняется 95 лет со дня рождения выдающегося ученого, академика РАН Ильи Иосифовича Моисеева.

И.И. Моисеев в 1952 г. окончил МИТХТ им. М.В. Ломоносова по специальности «Технология основного органического синтеза». Работал в проектно-институте МХП СССР (1952–1955); в Институте физической химии АН СССР (1955–1960), в ГосНИИ органической химии и технологии (1960–1963). С 1963 г. работал в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН, Москва), где основал первую в мире лабораторию металлокомплексного катализа.

С 2003 г. – профессор кафедры общей и неорганической химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, научный руководитель Института альтернативных топлив.

Член-корреспондент АН СССР с 1990 г., академик РАН с 1992 г. по Отделению химии и наук о материалах.

Академик И.И. Моисеев – ученый с мировым именем, известный в областях металлокомплексного катализа, нефтегазохимии, кинетики жидкофазных органических реакций, переработки альтернативного сырья. Он открыл названную его именем каталитическую реакцию образования винилацетата окислением этилена в присутствии уксусной кислоты, ввел в научный оборот название новой области катализа – металлокомплексный жидкофазный катализ. Создал палладиевые катализаторы, позволяющие в мягких условиях превращать доступное сырье нефтяного происхождения в продукты основного органического синтеза. Разработал отечественную технологию производства муравьиной кислоты и оригинальные каталитические системы окисления перфторолефинов. Впервые синтезировал ряд принципиально новых классов неорганических соединений. Подготовил более 20 кандидатов и 7 докторов наук. Автор двух монографий, более 600 статей в научных журналах, более 100 патентов и авторских свидетельств, 15 зарубежных патентов. Среди его учеников два академика РАН и один член-корр. РАН.



Академик Моисеев Илья Иосифович
15.03.1929–10.10.2020

Илья Иосифович являлся членом редколлегий журналов: «Успехи химии», «Кинетика и катализ», «Доклады РАН», *Catalysis Letters and Topics in Catalysis*, *Mendeleev Communications*, *Chemical Technology*, председателем Научного совета РАН по химии природного газа, зампреда Объединенного Научного совета РАН по химии нефти, газа, угля и биомассы, вице-президентом Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, членом Комиссий при Президиуме РАН по присуждению премий им. А.А. Баландина и им. В.А. Коптюга, членом Комиссии по присуждению медалей им. Д.И. Менделеева РАН и РХО, членом президиума ВАК РФ (1992–2000), председателем экспертного совета по химии РФФИ (1993–2000).

Был избран действительным членом иностранных академий: Academia Europaea (Лондон); Academia Scientiarum et Artium Europaea (Вена); Академия наук, искусств и литературы (Париж).

Награжден орденом Трудового Красного Знамени, орденом Почета, орденом Дружбы, медалями. Лауреат Государственной премии РФ, премии Правительства РФ в области науки и техники. Почетный работник высшего профессионального образования, почетный работник газовой промышленности. Удостоен Демидовской премии, премии им. Л.А. Чугаева РАН, премии им. А.П. Карпинского, премии «Триумф», главной премии МАИК Наука.

Ему была вручена Золотая медаль им. Д.И. Менделеева РАН – за выдающиеся работы в области катализа и энергосберегающих технологий. Награжден Почетным дипломом и Золотым знаком РХО им. Д.И. Менделеева. Отмечен серебряной медалью и циклом лекций (Лекция Столетия) Королевского химического общества, Великобритании.

Илья Иосифович до последних дней активно участвовал в научной деятельности ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, Губкинского университета.

Светлая память об Илье Иосифовиче навсегда сохранится в сердцах его коллег, учеников и всех, кто имел возможность ознакомиться с его выдающимися научными достижениями.

ДОБАВКИ К КАТАЛИЗАТОРУ КРЕКИНГА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ДЫМОВЫХ ГАЗАХ (ОБЗОР)

© 2024 г. О. В. Потапенко^{1,*}, Т. В. Бобкова¹, К. И. Дмитриев¹, Е. О. Кобзарь¹,
В. П. Доронин¹, Т. П. Сорокина¹, А. С. Юртаева¹, В. А. Ковеза¹

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

*E-mail: potap@ihcp.ru

Поступила в редакцию 31 октября 2023 г.

После доработки 7 февраля 2024 г.

Принята к публикации 29 апреля 2024 г.

В статье представлен обзор данных о применяемых подходах для снижения выбросов CO, SO_x и NO_x в газах регенерации катализатора крекинга, таких как некаталитические и каталитические методы, в том числе и результаты разработок добавок, выполняемых в ЦНХТ ИК СО РАН. Проведен сравнительный анализ различных каталитических систем в данной области. Определены перспективные направления для разработки эффективных добавок к катализатору крекинга для снижения содержания токсичных компонентов в дымовых газах.

Ключевые слова: каталитический крекинг, добавки для снижения выбросов CO, добавки для снижения выбросов NO_x, добавки для снижения выбросов SO_x

DOI: 10.31857/S0028242124010011, EDN: OJKXDA

Каталитический крекинг – один из основных процессов вторичной переработки нефти, обеспечивающий получение качественного высокооктанового бензина, дизельного топлива и легких газов (C₃–C₄ олефинов) – ценного сырья для нефтехимии. В то же время установки каталитического крекинга являются основным источником токсичных газов: монооксида углерода, оксидов азота (NO, NO₂–NO_x) и серы (SO₂, SO₃–SO_x) [1].

В качестве сырья крекинга используют вакуумный газойль широкого фракционного состава и тяжелое остаточное сырье, различающееся групповым и химическим составом. Отличительной чертой высококипящих фракций нефти является высокое содержание в них серо-, азот- и кислородсодержащих соединений [2]. В процессе превращения исходных молекул сырья на активных кислотных центрах катализатора образуются коксовые отложения, представляющие собой полициклические конденсированные гетероатомные соединения с низким соотношением H : C. При этом доля гетероатомов, переходящих в кокс в случае сер-

нистых и особенно азотистых соединений, может достигать 90%. Для удаления кокса с поверхности катализатора с целью восстановления его активности и поддержания протекания эндотермической реакции крекинга необходимо выполнение высокотемпературной (до 750°C) окислительной (в присутствии кислорода воздуха) регенерации [3]. Экологический предел по выбросам, представленный в табл. 1, составлен согласно Национальным стандартам качества окружающего воздуха (NAAQS) на территории США (федеральный закон «Закон о чистом воздухе», действующий с 1970 г.). На территории РФ выбросы предприятий регламентирует ГОСТ 17.2.02-78 «Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями».

Доля выбросов, производимых установкой каталитического крекинга, превышает 50% от общих выбросов на современном нефтеперерабатывающем заводе [5]. Непрерывное ужесточение экологических требований к составу окружающего воздуха требует создания эффективных подходов для снижения выбросов токсичных газов.

Таблица 1. Показатели выбросов дымовых газов в регенераторе установки каталитического крекинга [4]

Параметр	CO, ppm	SO _x , ppm	NO _x , ppm
Типичный диапазон выбросов установки КК	300–1000	20–300	80–550
Экологический предел	<500	<25	10

В настоящее время на практике используются два подхода: каталитический и некаталитический. Некаталитические методы подразумевают очистку газовых выбросов за пределами регенератора или применение дополнительных компонентов, вводимых в сырье крекинга, которые предотвращают образование токсичных газов [6]. Каталитический метод подразумевает использование специальных добавок в регенератор к основному катализатору крекинга для ускорения реакций окисления CO, SO₂, с последующим превращением в H₂S в реакторе, и восстановления NO_x. Это наиболее экономически целесообразный метод, так как не требует дополнительных капиталовложений, например строительства установки газоочистки. Каталитические добавки вводятся в системы в количестве не более 10% от базового катализатора, что не оказывает существенного влияния на направления превращений углеводородов, но позволяет существенно снизить содержание токсичных газов (CO – до 95%, SO_x – до 70%, NO_x – до 70%) [1].

Актуальность создания новых добавок к катализатору крекинга, обеспечивающих снижение токсичного воздействия процесса на окружающую среду, непрерывно возрастает. В настоящем обзоре будут систематизированы данные о применяемых подходах для снижения выбросов CO, SO_x и NO_x в газах регенерации, а также будут продемонстрированы результаты разработок добавок, выполняемых в ЦНХТ ИК СО РАН.

Согласно анализу литературных источников по тематике «Использование добавок для снижения выбросов дымовых газов регенератора каталитического крекинга», наибольшая публикационная активность наблюдалась с 1970-х по середину 2000-х гг., т.к. все основные мировые производители катализаторов крекинга в тот момент коммерциализировали ранее выполненные разработки. В настоящее время рост числа научных статей продолжается. В основном они посвящены все более сложным многокомпонентным каталитическим системам с функцией одновременного снижения содержания всех токсичных компонентов газового выброса, а

также созданию экономически выгодных добавок без использования благородных металлов.

НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ CO, NO_x И SO_x В ГАЗАХ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

Среди некаталитических методов снижения выбросов токсичных газов регенерации можно выделить три основные группы: 1) воздействие на сырье – снижение содержания гетероатомов (в последующем снижение концентрации SO_x, NO_x); 2) воздействие на процесс регенерации – изменение условий процесса регенерации (снижение концентрации CO, SO_x, NO_x) или применение дополнительных восстановителей (снижение концентрации NO_x); 3) очистка отходящих газов (снижение концентрации CO, SO_x, NO_x) [1].

Использование в качестве сырья крекинга гидроочищенного вакуумного газойля с низким содержанием сернистых и азотистых соединений является наиболее эффективным способом предотвращения образования оксидов азота и серы в процессе регенерации. При этом важно отметить, что полициклические соединения серы и особенно азота, трудно поддающиеся гидроконверсии, как правило, наиболее легко переходят в кокс в процессе каталитического крекинга. Таким образом, доля серы и азота сырья в случае превращения гидроочищенного сырья возрастает, а степень снижения выбросов оксидов азота и серы с газами регенерации катализатора крекинга не пропорциональна глубине гидроочистки сырья [6].

Подбор технологических параметров работы регенератора установки крекинга с целью минимизации вредных выбросов заключается в выборе таких температур и количеств подаваемого кислорода воздуха, при которых достигается полное окисление оксида углерода и минимальное образование оксидов серы и азота [3]. Выделяют два режима работы регенератора установки каталитического крекинга [1]. Режим неполного сгорания, когда углерод кокса сгорает не полностью, а только до

определенной остаточной концентрации, что достигается контролированием избытка кислорода в газовом потоке на регенерацию. При этом СО и оксидов NO_x образуется незначительное количество, и нет необходимости в применении дополнительных методов очистки газов от СО и NO_x . Режим полного сгорания заключается в наличии избытка по кислороду в газовой фазе, тем самым достигается практически полное сгорание кокса на катализаторе. В этом случае образование СО и оксидов NO_x в несколько раз выше, чем при неполном сгорании.

Среди систем газовой очистки выбросов после регенератора следует отметить: котлы-утилизаторы для СО, мокрую очистку в скрубберах от оксидов SO_x , селективное каталитическое и некаталитическое восстановление оксидов NO_x , процесс LoTO^{TM} – окисление NO_x с помощью озона [1].

Процесс LoTO^{TM} заключается во введении в газовый поток озона с целью окисления NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) до растворимого соединения N_2O_5 , которое при взаимодействии в скруббере с водным раствором гидроксида натрия образует азотнокислый натрий. Преимуществом данного метода является высокая эффективность восстановления оксидов NO_x , достигающая 95,0% (при конечной концентрации NO_x на выходе из регенератора не более 10 ppm), недостатком же является высокая эксплуатационная стоимость процесса.

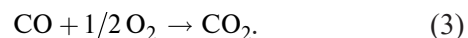
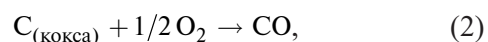
Ввиду высоких капитальных затрат на строительство дополнительного оборудования для снижения газовых выбросов процесса каталитического крекинга с помощью некаталитических методов, применение каталитических добавок к катализатору экономически целесообразнее и позволяет достичь сопоставимых показателей эффективности по снижению газовых выбросов регенератора каталитического крекинга.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ СО, NO_x И SO_x В ГАЗАХ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КРЕКИНГА

Снижение концентрации СО в газах регенерации катализатора крекинга. В настоящее время в атмосфере содержится 5×10^8 т СО, и ежегодно в результате деятельности человека добавляется еще примерно 20–30%. По суммарной массе СО занимает первое место среди газов-загрязнителей и входит в состав фотохимического смога, загрязняющего воздух в крупных городах с развитой промышленностью и большим количеством транспорта.

Для крупных городов считается характерным превышение нормы предельно допустимой концентрации (ПДК) по монооксиду углерода в 20–30 раз (ПДК для СО составляет 0,05 мг/м³).

Каталитический крекинг является одним из процессов нефтепереработки, в котором при регенерации катализатора происходит образование монооксида углерода; его доля в общем количестве выбросов составляет 50% [6]. В процессе регенерации углерод коксовых отложений сгорает с образованием CO_2 и промежуточного соединения – СО.



На практике СО либо попадает в газовые выбросы установки крекинга, либо горит не в плотном слое катализатора в регенераторе, а в свободном пространстве над слоем. При этом локально образуется огромное количество тепла, которое передается технологическому оборудованию, вызывая дополнительные перегревы, из-за чего возможен прогар технологического оборудования. На процесс горения оксида СО в регенераторе влияет множество факторов: конструкция регенератора, содержание кислорода в газовой фазе, температура плотного слоя регенератора, равномерное распределение воздуха на горение кокса по слою регенерируемого катализатора. Для оптимизации процесса окисления СО до CO_2 именно в плотном слое регенерируемого катализатора используют специальные каталитические добавки к катализатору крекинга, ускоряющие данный процесс [7].

В качестве добавок для дожига СО в основном используются каталитические системы, состоящие из высокопористого термостойкого носителя (γ -оксида алюминия или оксида кремния) и активного компонента, который равномерно распределен по поверхности носителя. Активным компонентом добавок выступают платина и палладий. Эффективность использования платины и палладия в составе катализатора крекинга для снижения СО в дымовых газах регенерации была экспериментально подтверждена в 1972 г. при сопоставлении активности катализаторов в процессе крекинга и окислительной способности СО (соотношение CO_2/CO , моль/моль) в газах регенерации [8]. Были испытаны катализаторы крекинга, в состав композиций которых вхо-

Таблица 2. Сравнение эффективности конверсии СО в СО₂ в процессе регенерации катализатора крекинга в присутствии добавок, содержащих оксиды различных металлов [8]

Добавка	Без добавки	Pt	Rb	Ir	Rh	Ru	Ni	Cr
Конверсия углеводородного сырья в процессе крекинга, мас. %	78.8	77.5	77.7	76.2	77.3	77.2	60.8	76.5
Соотношение СО ₂ /СО (моль/моль) в газах регенерации	0.77	49.0	36.0	43.0	26.0	8.6	3.8	1.9

дили оксиды различных металлов: Ir, Rh, Ru, Ni, Cr (табл. 2). На этапе крекинга оценивалось влияние оксида металла на конверсию углеводородного сырья, а на этапе регенерации отработанного катализатора определялась способность оксида металла окислять СО. Оксиды металлов Ni, Cr незначительно влияли на окислительную способность СО в регенераторе, но при этом снижали активность катализатора крекинга. Из-за высокой стоимости иридия применение его оксида в составе катализатора крекинга экономически не целесообразно.

Механизм действия добавки для окисления СО в регенераторе установки крекинга заключается в ускорении реакции 3, протекающей в плотном слое катализатора:

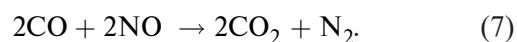
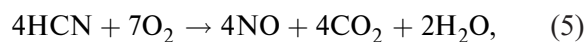


Активный компонент добавки – благородный металл Pt или Pd (на поверхности которого хемсорбирован кислород), либо оксиды переходных металлов Fe, Mn, Co, Cu, в которых кислород легко входит в структуру и легко извлекается из нее. В плотном слое катализатора СО из газовой фазы сорбируется на активном центре добавки, взаимодействует на ее поверхности с подвижным кислородом с образованием продукта СО₂, который в последующем десорбируется в газовую фазу регенератора.

Первое промышленное применение катализатора крекинга, содержащего в составе композиции платину, с целью дожигания СО в газах регенерации крекинга было реализовано в 1974 г. – катализатор Durabead компании W.R. Grace Davison, который содержал 5 ppm Pt [8]. Первое применение оксидов благородных металлов не в составе катализатора крекинга, а как добавка в регенератор, состоялось в 1975 г. (фирма UOP) [8].

Различные марки добавок отличаются технологией приготовления носителя и методом нанесения частиц металла, а также количеством металла. Оптимальным содержанием металла при умеренной стоимости добавки является 0.05–0.08 мас. % для платины (добавка Basf – USP) и 0.07 мас. % для палладия (добавка Basf – LNP). В России выпускаются добавки дожигания СО под марками Оксипром (разработчик ГрозНИИ) и КО-10 (разработчик ВНИИМП) с содержанием платины до 0.045 мас. % [6]. Добавка позволяет снижать выбросы СО на 95–99% при использовании в регенераторе с соотношением катализатор : добавка, равным 1 : 200 (0.005 мас. %). В табл. 3 представлен перечень добавок, выпускаемых крупными мировыми производителями, предназначенных для снижения концентрации СО в газах регенерации катализатора крекинга.

Основными недостатками добавок на основе платины являются их высокая стоимость и ускорение протекания побочных реакций. Так, интенсифицируются побочные реакции образования оксидов NO_x из аммиака и синильной кислоты. Содержание оксидов азота в дымовых газах при использовании добавки на основе платины возрастает более чем в два раза по сравнению с процессом без использования добавок [11–13]. Рост концентрации оксидов NO_x при использовании добавки дожигания СО также можно объяснить уменьшением вклада реакции 7.



Использование в качестве активного компонента добавки для дожигания СО палладия позволяет резко снизить уровень образующихся оксидов NO_x при

Таблица 3. Добавки к катализатору крекинга для снижения содержания CO, выпускаемые мировыми производителями [9, 10]

Компонент выброса: CO	Производитель			
	Albemarle	Basf	Grace Davison	Johnson Matthey INTERCAT
Эффективность: 95–99%	KOC-15 InsituPro-1	COntquer	CP-3; CP-5	COP-250/375/550/850

Таблица 4. Добавки к катализатору крекинга, не содержащие платину, для снижения содержания CO, выпускаемые мировыми производителями [16–18]

Компонент выброса: CO + NO _x	Производитель			
	Albemarle	Basf	Grace Davison	Johnson Matthey INTERCAT
Эффективность: CO 90–95%, NO 50–70%	ELIMINO _x InsituPro-2	USP/PROCAT LNP (Low NO _x); OxyClean	XNOX; XNOX-W; CP-P	COP-NP I; COP-NP II

высокой эффективности снижения концентрации CO [14–15]. Примером добавок такого типа являются Low NO_x фирмы Basf и COP-NP I и II фирмы J.M. INTERCAT [16, 17]. Также разрабатываются системы, не содержащие благородных металлов: основанная на оксиде меди добавка CP®-P фирмы Grace Davison и основанная на оксидах редкоземельных элементов (РЗЭ) добавка COP-NP I–II [17]. В табл. 4 представлен перечень добавок, не содержащих платину в качестве активного компонента.

Из литературных источников известно, что в качестве добавок с функцией одновременного снижения содержания CO и удержания роста количества оксидов NO_x в газах регенерации установки каталитического крекинга могут использоваться:

- смешанные оксиды с общей формулой MO_x–CeO₂, где М могут быть элементы Mn, Cu и Fe [19–21];
- системы на основе оксида иридия, нанесенного на шпинель или каолин [22–23];
- системы на основе MgO, нанесенного на оксид алюминия [24];
- системы на основе оксида серебра (Ag₂O), нанесенного на оксид алюминия [25] (данная добавка работает совместно с платиновой добавкой CP-3 (Grace));
- системы на основе рутения на оксиде алюминия [68];

– системы на основе оксида церия (эффективный окислитель CO до CO₂ и накопитель кислорода), нанесенного на оксид алюминия [26]. Оксид церия также используется в качестве улавливателя части NO₂ с превращением его в нитрат церия и переносом в лифт-реактор, с последующим разложением до азота и кислорода [27].

Все представленные добавки, за исключением систем (Mn, Cu, Fe) O_x–CeO₂, работают совместно с добавками на основе платины, при этом достигается эффект сдерживания образования оксидов азота до 50% с потерей в эффективности по удалению CO до 70%.

На данный момент в ЦНХТ ИК СО РАН разработана добавка для снижения концентрации CO в газах регенерации процесса крекинга без использования благородных металлов и оксидов РЗЭ. Активным компонентом добавки выступает высокодиспергированный оксид марганца в композиции с глиной и оксидом алюминия. Образующая при взаимодействии компонентов фаза алюмината марганца Mn_{0,27}Al_{1,73}O_{3,27} обеспечивает высокую активность данной композиции в реакции окисления CO. Формирование активного компонента происходит в ходе термообработки композиции добавки при температурах до 1000°C, что необходимо для диспергации частиц оксида марганца по активной поверхности носителя. Физические характеристики добавки близки к характеристикам цеолитсодержащих катализаторов крекинга, промышленно

выпускаемых на ПАО «Газпром нефть», что обеспечивает их совместное равномерное распределение и эффективную работу [28].

Испытания добавки на основе марганца в процессе каталитического крекинга показали, что при разбавлении катализатора добавкой с соотношением катализатор : добавка, равным 1 : 200 (0.005 мас. %), не снижается активность катализатора в процессе крекинга, а эффективность в окислении СО при регенерации катализатора сопоставима с добавками на основе платины [29, 30].

Теоретические основы, использованные при создании добавки на основе марганца применительно к каталитическому крекингу, были опубликованы в более ранних работах ЦНХТ ИК СО РАН [31]. Для каталитической системы $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ существенное влияние на окислительную активность образца оказывают условия высокотемпературной обработки. Для системы $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ зависимость активности от температуры прокалики проходит через максимум в области 900–1000°C [31, 32].

Снижение концентрации оксидов SO_x в газах регенерации катализатора крекинга

В начале 2000-х гг. резко ужесточились требования к качеству выбросов нефтеперерабатывающих предприятий по суммарному содержанию оксидов NO_x и SO_x , что заставило ускорить промышленное применение добавок для снижения оксидов SO_x в газах регенерации процесса крекинга. Выбросы в атмосферу одной установки крекинга мощностью 8 тыс. т/сут сырья с содержанием серы 5000 ppm без очистки газов регенерации составляют около 10–12 т SO_x в сутки, что в пересчете на долю серы сырья, перешедшей в сернистый газ, составляет около 12.5%. По законодательству ряда стран [6] содержание SO_x в дымовых газах не должно превышать 265–325 ppm (715–860 мг/м³), т.е. требуется поглощение в среднем около 70% оксидов серы, образующихся при сгорании кокса в регенераторе. В соответствии с постановлением главного санитарного врача Российской Федерации [33] средне-суточная предельно допустимая концентрация оксида серы в атмосферном воздухе населенных пунктов составляет 0.05 мг/м³, а предельная максимальная разовая – 0.5 мг/м³.

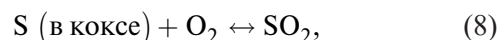
Согласно литературным данным, от 5 до 30 мас. % серы сырья переходят в кокс и выбрасываются с дымовыми газами регенерации катализатора в виде SO_x . При крекинге малосернистого сырья (примерно до 1 мас. % серы) содержание SO_x в

дымовых газах не превосходит 185 ppm (500 мг/м³), но с повышением содержания серы до 1.65 мас. % может превышать 750 ppm (2000 мг/м³) [34].

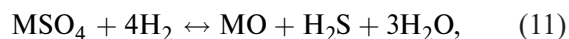
Сернистые соединения сырья каталитического крекинга представлены в основном динафтотиофенами, бензтиофенами, нафтобензтиофенами, а также сульфидами. С целью снижения выбросов оксидов серы с газами регенерации катализаторов крекинга обычно применяют добавки, обеспечивающие улавливание и перенос соединений серы из регенератора в реактор (добавки $deSO_x$). В результате основным серосодержащим продуктом является сероводород, выводимый с установки вместе с продуктовыми углеводородными газами.

Добавка, способствующая снижению содержания SO_x в газах регенерации катализатора крекинга, обладает двумя ключевыми функциями. Одна функция добавки обеспечивает окисление оксида серы(IV) до оксида серы(VI), а вторая – адсорбцию SO_3 в виде сульфата. Сера в коксе в основном окисляется до SO_2 (600–750°C, в присутствии кислорода воздуха, реакция 8). Диоксид серы должен быть дополнительно окислен до SO_3 (600–750°C, в присутствии кислорода воздуха, реакция 9), чтобы далее последний мог вступить в реакцию с оксидами металлов, обладающими основными свойствами, с образованием сульфата (600–750°C, реакция 10).

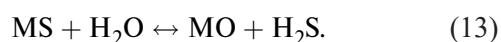
В регенераторе:



Реактор:



Отпарная колонна:



После регенерации каталитическая система, содержащая сульфатированную добавку $deSO_x$, попадает в реактор установки, где образовавшийся сульфат восстанавливается водородом и углеводородами до смеси оксида металла и сероводорода (500–600°C, в присутствии восстановителя – во-

дорода и углеводородов, реакция 11) или сульфида металла (500–600°C, в присутствии восстановителя – водорода и углеводородов, реакция 12).

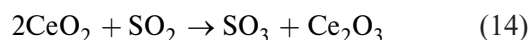
Сульфид металла может быть полностью гидролизован в отпарной колонне с образованием исходного оксида металла и сероводорода (500–600°C в присутствии водяного пара, реакция 13). Таким образом, представлен общепринятый механизм сокращения выбросов SO_x в процессе крекинга (окисление, хемосорбция и восстановительное разложение). В качестве катализатора реакции восстановления сульфата, как правило, используется оксид ванадия [35–37].

Для выполнения адсорбционной функции добавки deSO_x содержат такие компоненты, как оксид магния либо смешанные магний-алюминиевые оксиды с разным соотношением Mg к Al. Окисляющую функцию добавки deSO_x могут выполнять оксиды металлов, такие как Ce, Cu, Co, V, Cr, Fe, Mn и др. В табл. 5 представлен перечень добавок, выпускаемых крупными мировыми производителями, предназначенных для снижения концентрации окислов SO_x в газах регенерации катализатора крекинга.

Одной из первых данную технологию запатентовала фирма Albemarle Corporation. Добавки KDSO_x , DuraSO_x и SO_xMaster основаны на гидротальците с соотношением Mg : Al, равным 3. Заявленная эффективность снижения оксидов серы в газах регенерации такими добавками составляет до 94% [41–43]. На практике показано, что чем выше содержание магния, тем выше способность к хемо-

сорбции SO_3 . Компания Johnson Matthey представляет серию добавок, которые основаны на использовании магний-алюминиевых гидротальцитов с высоким содержанием магния, эффективность которых составляет более 95% [44]. Также хорошо зарекомендовали себя на рынке добавки от компании BASF, отличающиеся от других добавок тем, что основаны только на оксиде магния (эффективность снижения концентрации SO_x составляет 90%).

Основные различия между добавками, выпускаемыми мировыми производителями, заключаются не только в типе используемого адсорбционного компонента (оксид магния, смешанные магний-алюминиевые оксиды и оксид алюминия), но и в типе и содержании редкоземельных элементов (РЗЭ, чаще всего CeO_2), отвечающих за окисление оксида серы(IV). Роль CeO_2 состоит в повышении скорости реакции окисления SO_2 до SO_3 (реакции 14, 15) с дальнейшим образованием сульфатного соединения с участием адсорбционного компонента. В атмосфере регенератора установки каталитического крекинга содержится некоторое количество кислорода, который регенерирует оксид церия(III) Ce_2O_3 до оксида церия(IV) CeO_2 .



Содержание РЗЭ напрямую влияет на стоимость добавки. Так, фирма W.R. Grace and Company выпускает три добавки: Super DESOX, Super DESOX OCI и Super DESOX MCD в последовательности

Таблица 5. Добавки к катализатору крекинга для снижения содержания окислов SO_x , выпускаемые мировыми производителями [1, 38–46]

Компонент выброса: SO_x	Производитель						
	Albemarle	Basf	Grace Davison	Johnson Matthey INTERCAT	Sinopec	Rezel Catalysts Corporation	GW Aru, LLC
Эффективность: 70%	KDSO_x , DuraSO_x , $\text{SO}_x\text{Master-1,2}$	SOXCAT Extra , EnviroSO_x	Super DESOX (OCI, MCD, CeRO, CV+), EMISSION	Super SO_xGetter (II, II DM, III), LoSO_x (PB Plus, Special)	RFS-C	Rezel-DSX	Ultra SO_xBuster USB-M30, USB-M60
Без оксидов РЗЭ							
Эффективность: 70%	SO_xMASTER	–	Super DESOX CeRO	$\text{LoSO}_x\text{-PB-II}$	–	–	–

снижения количества РЗЭ при одинаковой окислительной способности [34]. Фирма Johnson Matthey выпускает добавку Super SOXGETTER с содержанием 12 мас. % оксида церия и добавку серии Super SOXGETTER-II с содержанием оксида церия до 4–8 мас. % [46].

У некоторых производителей имеются серии добавок без добавления РЗЭ. Окислительная функция (реакция 9) в таких добавках выполняется за счет введения компонентов на основе ванадия, кобальта или платины.

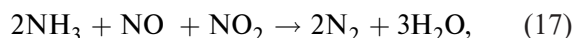
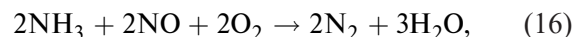
Оксиды таких металлов, как церий, медь, кобальт, ванадий, марганец, хром и железо, нанесенные методом пропитки на адсорбционный компонент добавки deSO_x или полученные соосаждением с ним, обладают основными и окислительно-восстановительными свойствами, что в совокупности является активным компонентом, обеспечивающим удаление оксидов серы [47–60].

На рис. 1 представлен каталитический цикл с участием добавки deSO_x .

Разработанные в ЦНХТ ИК СО РАН добавки для снижения содержания оксидов серы в газах регене-

рации, основанные на использовании в качестве активного компонента Ce, V, Mg, Al-смешанного оксида, соответствуют аналогичным импортным добавкам, по своим свойствам не уступают им и даже превосходят. Высокой эффективности работы (более 85%) можно достичь при содержании добавки в смеси с используемым катализатором 3 мас. %. Активный компонент добавки представляет собой модифицированный оксидами церия и ванадия Mg,Al-гидротальцит, который получали методом соосаждения катионов с помощью карбонатно-щелочного раствора или мочевины [61].

Снижение концентрации оксидов NO_x в газах регенерации катализатора крекинга. В среднем нефтеперерабатывающий завод выбрасывает около 2 тыс. т NO_x в год, из которых почти 50% приходится на каталитический крекинг [4, 62]. Для минимизации выбросов и устранения вредного влияния NO_x был разработан ряд стратегий удаления NO_x , а именно: прямое разложение NO_x [63] и селективное каталитическое восстановление NO_x . Селективное каталитическое восстановление может проводиться с использованием аммиака [64, 65] или мочевины [66, 67] согласно реакциям, представленным ниже:



Взаимодействие дымовых газов с реагентами, содержащими NH_3 или мочевины, в процессе регенерации требует изменения конструкции установки и капитальных вложений, что увеличивает эксплуатационные расходы и делает эти методы экономически менее целесообразными [68]. Процесс селективного каталитического восстановления NO_x углеводородами (HC-SCR) или CO, которые также образуются в процессе регенерации, является более эффективной и перспективной технологией благодаря одновременному удалению NO_x и других вредных газов [67, 69–72].

В присутствии каталитической добавки deNO_x происходит каталитическое восстановление NO_x до N_2 углеводородами. Данная добавка должна обеспечивать высокую конверсию NO_x и селективность образования N_2 . Как было отмечено ранее, современные каталитические системы для крекин-

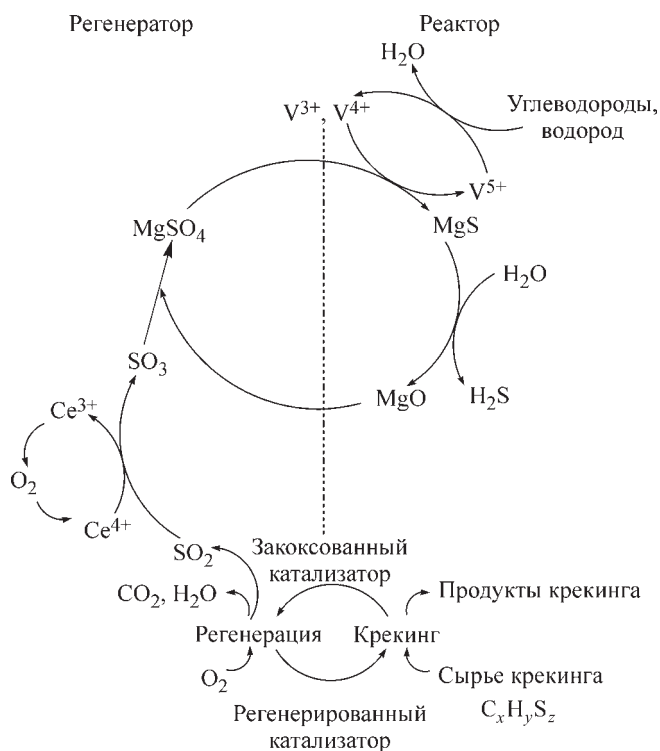


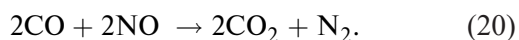
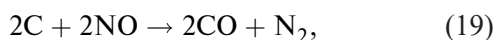
Рис. 1. Каталитический цикл переноса оксидов серы из регенератора установки каталитического крекинга в реактор в виде сероводорода.

га углеводородов содержат в своем составе добавку платины, обеспечивающую окисление CO до CO₂. Недостатком данной добавки является значительное увеличение количества образующихся оксидов азота. Современные добавки deNO_x должны обладать способностью одновременно снижать выбросы NO_x и CO [4, 68]. В качестве добавки deNO_x в литературе описано несколько типов катализаторов: металлы и оксиды металлов, нанесенные на различные оксидные носители и цеолиты [63, 73–76], и смешанные оксиды металлов, полученные из гидротальцитов [64, 65, 67–70, 77]. Активными металлами для данного процесса являются переходные элементы, такие как Cu, Co, Mn и V.

Превращения, способствующие снижению выбросов оксидов азота с помощью добавки deNO_x, можно описать следующим образом:



Данный механизм в условиях регенерации представлен следующими реакциями:



Восстановление NO до элементарного азота происходит с участием углерода кокса, отложившегося на катализаторе крекинга, или окислом CO, который образуется в газах регенерации катализатора крекинга в процессе отжига кокса.

Одной из первых описанных в литературе добавок deNO_x была система Cu/ZSM-5, проявляющая высокую активность восстановления NO до N₂, степень превращения NO достигала 80% при 300°C в процессе селективного каталитического восстановления с использованием C₃H₆ [73, 76–80]. Недостатки данной системы – чувствительность к отравлению SO₂ и O₂, а также деалюминирование каркаса цеолита в процессе реакции во влажных условиях, что приводило к уменьшению количества Cu²⁺, являющихся активными центрами восстановления NO_x [73]. Решением проблемы неустойчивости Cu/ZSM-5 стало введение добавки Mn и Ce. Модифицирование системы Cu/ZSM-5 путем добавления Ce и Mn способствовало повышению стабильности по отношению к отравляющему действию SO₂ и H₂O и повышению устойчивости к разрушению структуры цеолита [80].

Добавки deNO_x на основе смешанных оксидов, полученных из гидротальцита, содержащие медь, магний и алюминий в слоях гидроксидов металлов, а также модифицирующие металлы, например Fe, Co, Ni и Ti, являются перспективными катализаторами для процесса селективного каталитического восстановления. Cu,Fe-смешанные оксиды, полученные из гидротальцитов, демонстрировали лучшие каталитические характеристики, чем оксидные катализаторы, содержащие один металл (CuO, Fe₂O₃) из-за синергетического эффекта между Cu и Fe, и были способны превращать NO с конверсией до 60% при 300°C [70, 71]. При модифицировании смешанного оксида, содержащего Cu, оксидом титана максимальная конверсия NO_x и выход N₂ достигали 74 и 64% соответственно, [81].

Дополнительным достоинством добавок на основе смешанных оксидов является возможность удаления наряду с оксидами азота оксидов серы. При этом наличие основных центров обеспечивает адсорбционную функцию добавки deSO_x, а конфигурирование окислительного компонента обеспечивает протекание окислительно-восстановительных реакций с участием CO, NO и SO₂ [68, 75–77, 82, 83].

В ЦНХТ ИК СО РАН разработаны добавки на основе цеолита ZSM-5, модифицированного Cu и Fe [76], способствующие одновременному снижению концентрации CO и оксидов NO_x в дымовых газах регенерации катализатора крекинга. Они позволяют эффективно снижать содержание CO до 99% и оксидов NO_x до 46% (рис. 2). Модифицирование цеолита ZSM-5 осуществляли путем ионного обмена, используя соли соответствующих металлов.

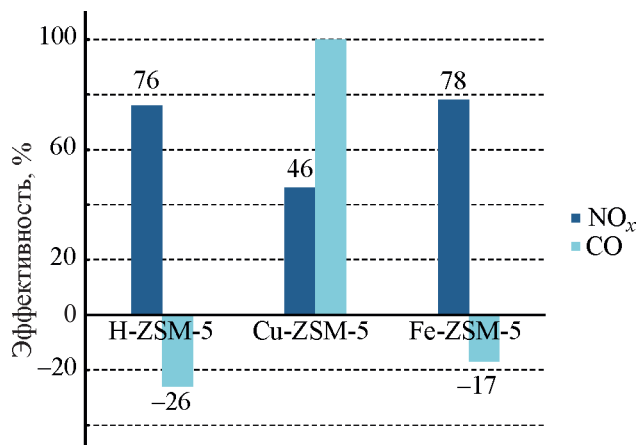


Рис. 2. Эффективность снижения концентрации CO и NO_x в газах регенерации процесса крекинга при использовании добавок [76].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экологические требования к нефтеперерабатывающей промышленности, предъявляемые в начале 2000-х гг. в США и Европе, на данный момент распространяются на предприятия Российской Федерации. В непростой экономической и политической ситуации создание отечественных технологий приготовления добавок к катализатору крекинга для снижения выбросов NO_x , SO_x и CO является актуальной задачей.

Некаталитические методы снижения газовых выбросов процесса каталитического крекинга достаточно эффективны, но экономически невыгодны, т.к. требуют высоких капитальных затрат на строительство дополнительного оборудования. Применение каталитических добавок к катализатору экономически целесообразнее и позволяет достичь сопоставимых показателей эффективности по снижению газовых выбросов регенератора каталитического крекинга.

Уже более 50 лет на нефтеперерабатывающих предприятиях самыми распространенными добавками для снижения концентрации CO являются добавки на основе платины, которые, хоть и влияют на увеличение образования оксидов NO_x , но позволяют с эффективностью 99% снижать содержание CO . В качестве альтернативы выступают добавки на основе палладия или оксидов металлов редкоземельных элементов. Такие добавки хорошо зарекомендовали себя, как обладающие совместным действием снижения концентрации CO и оксидов NO_x . Перспективной отечественной добавкой для снижения концентрации CO в газах регенерации является добавка на основе оксида марганца.

Добавки для снижения содержания оксидов серы в газах регенерации обладают двумя ключевыми функциями: одна функция добавки обеспечивает окисление оксида серы(IV) до оксида серы(VI), а вторая – адсорбцию SO_3 в виде сульфата. Для выполнения адсорбционной функции добавки содержат такие компоненты, как смешанные магний-алюминиевые оксиды с высоким соотношением Mg к Al , предшественниками которых являются гидротальциты. В качестве катализатора окислителя оксида серы, как правило, выступает оксид церия. Одной из стадий каталитического цикла переноса оксидов серы из регенератора установки каталитического крекинга в реактор (в виде сероводорода) является стадия восстановления образованных при окислительной регенерации сульфатов в условиях восстановительной среды реактора (в присутствии

углеводородов). Данная стадия в большей степени формирует стабильные свойства добавки, поскольку определяет полноту разрушения сульфатов и восстановление исходной адсорбционной емкости по отношению к оксидам серы. В качестве восстановительного компонента может быть использован оксид ванадия. Такие добавки позволяют снижать содержание оксидов серы в газах регенерации с эффективностью более 95%.

В качестве добавок для снижения содержания оксидов азота в газах регенерации катализатора крекинга в литературе описаны системы на основе смешанных Ce -, Cu -, Fe -, Mg -, Al -оксидов и системы на основе цеолита ZSM-5, модифицированного металлами, например Cu , Mn , Ce , Fe . Такие добавки позволяют удалять оксиды азота с эффективностью более 50%.

Перспективными добавками являются каталитические системы для совместного удаления оксидов серы и азота при регенерации катализатора крекинга, а также совместного удаления оксидов CO , SO_x и NO_x .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН FWUR-2024-0039.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Бобкова Татьяна Викторовна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6542-2082>

Дмитриев Константин Игоревич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0704-2468>

Кобзарь Елена Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3387-2855>

Доронин Владимир Павлович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2565-8223>

Сорокина Татьяна Павловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1709-423X>

Юртаева Арина Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8851-2013>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Letzsch W.* Fluid Catalytic cracking (FCC) in petroleum refining // *Handbook of Petroleum Processing*. 2015. V. 1. P. 261–316.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-14529-7_2
2. *Капустин В.М., Гуреев А.А.* Технология переработки нефти. Часть 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.
3. *Cerqueira H.S., Caeiro G., Costa L., Ribeiro F.R.* Deactivation of FCC catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008. V. 292. № 1. P. 1–13.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.06.014>
4. *Oloruntoba A., Zhang Y., Hsu C.S.* State-of-the-art review of fluid catalytic cracking (FCC) catalyst regeneration intensification technologies // *Energies*. 2022. V. 15. № 6. P. 2061.
<https://doi.org/10.3390/en15062061>
5. *Zhang T., Lin Q., Xue Z., Munson R., Magneschi G.* Sinopec Zhongyuan oil field company refinery CCS-EOR project // *Energy Procedia*. 2017. V. 114. P. 5869–5873.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1724>
6. *Ткачев С.М.* Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: в 2-х ч. Ч. 1. Курс лекций. М.: УО «ПГУ», 2006. 345 с.
7. *Clough M., Pope J.C., Lin L.T.X., Komvokis V., Pan S.S., Yilmaz B.* Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: technology advancements in fluid catalytic cracking // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. V. 254. P. 45–58.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.03.063>
8. *Chester A.W.* Chapter 6. CO combustion promoters: past and present // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2007. V. 166. P. 67–77.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80189-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80189-3)
9. *Luo L., Rainer D., Gonzalez J.A.* Laboratory deactivation testing for the stability of FCC CO combustion promoters // *Appl. Catal. B*. 2007. V. 72. № 3. P. 212–217.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.010>
10. Рекламный проспект Albemarle KOC-15™. The flexible and effective way to lower afterburn in your FCC unit. 2011. Cat-221332–0111.
11. *Efthimiadis E.A., Iliopoulou E.F., Lappas A.A., Iatridis D.K., Vasalos I.A.* NO reduction studies in the FCC process. Evaluation of NO reduction additives for FCCU in bench-and pilot plant-scale reactors // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. № 22. P. 5401–5409.
<https://doi.org/10.1021/ie020265h>
12. *Zhao X., Peters A.W., Weatherbee G.W.* Nitrogen chemistry and NO_x control in a fluid catalytic cracking regenerator // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. № 11. P. 4535–4542.
<https://doi.org/10.1021/ie970130p>
13. *Bahrami B., Komvokis V.G., Ziebarth M.S., Alexeev O.S., Amiridis M.D.* NH₃ decomposition and oxidation over noble metal-based FCC CO combustion promoters // *Appl. Catal. B*. 2013. V. 130–131. P. 25–35.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.057>
14. *Alexeev O.S., Krishnamoorthy S., Jensen C., Ziebarth M.S., Yaluri G., Roberie T.G., Amiridis M.D.* In situ FTIR characterization of the adsorption of CO and its reaction with NO on Pd-based FCC low NO_x combustion promoters // *Catal. Today*. 2007. V. 127. № 1–4. P. 189–198.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.003>
15. *Parmar S., Sankaranarayanan T.M., Ravichandran G.* Shortreview on CO combustion promoters for FCC regenerator // *Catal. Surv. from Asia*. 2022. V. 26. P. 281–293.
<https://doi.org/10.1007/s10563-022-09368-6>
16. *Turner K., Hunt D., Griesinger E.* Low NO_x Promoter optimization at CITGO petroleum corporation's Lake Charles Refinery // *Catalgram*. 2010. № 108. P. 33–36.
17. Рекламный проспект INTERCATJM. FCC additives and catalyst handling technologies. 2016.
18. Рекламный проспект Albemarle ELIMINOx™. Flexible combustion promotion with lower NOx emissions. 2011. Cat-221332–0111.
19. *Bahrami S., Niaei A., Illán-Gómez M.-J., Tarjomannejad A., Mousavi S., Albaladejo-Fuentes V.* Catalytic reduction of NO by CO over CeO₂–MO_x (0.25) (M = Mn, Fe and Cu) mixed oxides—modeling and optimization of catalyst preparation by hybrid ANN-GA // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 5. P. 4937–4947.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.023>
20. *Cai L., Hu Z., Branton P., Li W.* The effect of doping transition metal oxides on copper manganese oxides for the catalytic oxidation of CO // *Chinese J. Catal.* 2014. V. 35. P. 159–167.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60699-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60699-8)
21. *Zhang X., Deng Y.-Q., Tian P., Shang H., Xu J., Han Y.-F.* Dynamic active sites over binary oxide catalysts: in situ/operando spectroscopic study of low-temperature CO oxidation over MnO_x–CeO₂ catalysts // *Appl. Catal. B*. 2016. V. 191. P. 179–191.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.030>
22. *Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Nalbandian L., Vasalos I.A., Barth J.-O., Lercher J.A.* Ir-Based additives for NO reduction and CO oxidation in the FCC regenerator: evaluation, characterization and mechanistic studies // *Appl. Catal. B*. 2005. V. 60. P. 277–288.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.011>
23. *Yang B., Mu W., Tsz Woon Lo B., Liu S., Chen Z., France L.J., Li X.* Efficient TiO₂-nanobelt-supported Ir catalysts for FCC-generated NO_x and CO remediation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 20. P. 9655–9665.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06656>
24. *Barth J.-O., Lercher J.A.* Development of novel catalytic additives for the *in situ* reduction of NO_x from fluid catalytic cracking units // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004. V. 154. P. 2441–2448.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80509-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80509-3)

25. Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Vasalos I.A. Ag-Based catalytic additives for the simultaneous reduction of NO and CO emissions from the regenerator of a FCC unit // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 1388–1394. <http://dx.doi.org/10.1021/ie0305519>
26. Vjunov A., Kharas K.C., Komvokis V., Dundee A., Zhang C.C., Yilmaz B. Pragmatic approach toward catalytic CO emission mitigation in fluid catalytic cracking (FCC) units // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 6. P. 707–712. <https://doi.org/10.3390/catal11060707>
27. Vjunov A., Kharas K.C., Komvokis V., Dundee A., Yilmaz B. Practical approaches towards NO_x emission mitigation from fluid catalytic cracking (FCC) units // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 10. P. 1146–1154. <https://doi.org/10.3390/catal11101146>
28. Доронин В.П., Цырульников П.Г., Белая Л.А., Сорокина Т.П., Слептерев А.А. Катализатор для окисления СО в процессе регенерации катализаторов крекинга и способ его приготовления // Патент РФ № 2365408. 2009.
29. Доронин В.П., Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Короткова Н.В., Горденко В.И. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 82–87 [Doronin V.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Korotkova N.V., Gordenko V.I. Advanced developments: cracking catalysts and additives to them // *Catal. Ind.* 2014. № 6. P. 307–311. <https://doi.org/10.1134/S2070050414040072>]
30. Дмитриев К.И., Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Леонтьева Н.Н., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Добавки для дожига монооксида углерода в газах регенерации катализатора крекинга без использования благородных металлов // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 3. С. 378–385. <https://doi.org/10.1134/S0044461819030137> [Dmitriev K.I., Potapenko O.V., Bobkova T.V., Leont'eva N.N., Sorokina T.P., Doronin V.P. Additives for carbon monoxide afterburning in gases from regeneration of a cracking catalyst without Noble metals // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. P. 423–429]. <https://doi.org/10.1134/S1070427219030133>
31. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах MnO_x/Al₂O₃ для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. 2007. Т. 51. № 4. С. 133–139 [Tsyrul'nikov P.G. Thermal activation effect on catalytic systems MnO_x/Al₂O₃ for deep oxidation of hydrocarbons // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. № 12. P. 2328–2336. <https://doi.org/10.1134/S1070363207120389>].
32. Цырульников П.Г., Стуken С.А., Кудря Е.Н., Балашов В.А., Качкина О.А., Любушкин В.А., Атаманчук О.В. Катализатор глубокого окисления органических соединений и оксида углерода // Патент РФ № 2063803. 1994.
33. САНПИН 1.2.3685–21 № 2 Гигиенические нормы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Дата введения 28.01.2021. М.: Изд-во стандартов, 2021.
34. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.
35. Bhattacharyya A., Yoo J.S. Additives for the catalytic removal of fluid catalytic cracking unit flue gas pollutants // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1993. V. 76. P. 531–562. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63837-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63837-9)
36. Hirschberg E.H., Bertolacini R.J. Catalytic control of SO_x emissions from fluid catalytic cracking units // *Fluid Catalytic Cracking*. 1988. P. 114–145. <https://doi.org/10.1021/bk-1988-0375.ch008>
37. Scherzer J. Designing FCC catalysts with high-silica Y zeolites // *Appl. Catal.* 1991. V. 75. № 1. P. 1–32. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83119-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83119-X)
38. Baillie C., Cooper C. Deliver high levels of SO_x reduction with SO_x-reduction additive // *Hydrocarb. Process.* 2021.
39. Рекламный проспект BASF. EnviroSO_x enables full FCC operation through turnaround. 2019.
40. https://www.rezel.com.cn/product_detail.asp (дата обращения – 25.10.2023)
41. Рекламный проспект Albemarle. FCC additives. Dura-SO_x™. Highly attrition-resistant SO_x reduction additive without performance compromise. 2011.
42. De Graaf E.A., Gonzalez J.A., Francis J.A., Ludwig M.M. Additive-containing anionic clays for reducing SO_x emissions from an FCC regenerator and process for making them // Patent EP 2134651. 2018.
43. Jones W., O'Connor P., Stamires D. Composition comprising a metal hydroxy salt, its preparation and use as catalyst or sorbent // Patent EP № 1601457. 2020.
44. Рекламный проспект Johnson Matthey. Sulphur oxide reduction FCC additives. 2016.
45. Рекламный проспект Grace Davison № 109. A New Generation of Super DESOX Additive 2011.
46. Fletcher R. High rare Earths Prices! Options for reducing FCC catalyst costs // *Intercat-Rare Earth Options*. Dusseldorf, 2011.
47. Jiang R., Yu S., Zhou Y., Zhu T. Study on the relation between the Mn/Al mixed oxides composition and performance of FCC sulfur transfer agent // *Catalysts*. 2016. V. 6. № 2. P. 1–20. <https://doi.org/10.3390/catal6020020>
48. Corma A., Palomares A.E., Rey F., Márquez F. Simultaneous catalytic removal of SO_x and NO_x with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units // *J. Catal.* 1997. V. 170. № 1. P. 140–149. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1750>
49. Pi Z., Shen B., Zhao J., Liu J. CuO, CeO₂ Modified Mg–Al spinel for removal of SO₂ from fluid catalytic crack-

- ing flue gas // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. № 43. P. 10622–10628.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02329>
50. *Jae L.S., Jun H.K., Jung S.Y., Lee T.J., Ryu C.K., Kim J.C.* Regenerable MgO-based SO_x removal sorbents promoted with cerium and iron oxide in RFCC // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. № 26. P. 9973–9978.
<https://doi.org/10.1021/ie050607u>
 51. *Jiang L., Wei M., Xu X., Lin Y., Lü Z., Song J., Duan X.* SO_x oxidation and adsorption by CeO₂/MgO: synergistic effect between CeO₂ and MgO in the fluid catalytic cracking process // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 8. P. 4398–4404.
<https://doi.org/10.1021/ie102243y>
 52. *Pereira H.B., Polato C.M., Monteiro J.L.F., Henriques C.A.* Mn/Mg/Al-spinels as catalysts for SO_x abatement: Influence of CeO₂ incorporation and catalytic stability // *Catal. Today.* 2010. V. 149. № 3. P. 309–315.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.006>
 53. *Li B., Yuan S.* Synthesis, characterization, and evaluation of TiMgAlCu mixed oxides as novel SO_x removal catalysts // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 8. P. 11559–11566.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.112>
 54. *Li S., Wang X., Chen L.* Additives for the catalytic removal of FCC flue gas SO₂ and SO₃ // *Pet. Sci. Technol.* 2003. V. 21. № 5. P. 805–824.
<https://doi.org/10.1081/LFT-120017451>
 55. *Kang H.T., Lv K., Yuan S.L.* Synthesis, characterization, and SO₂ removal capacity of MnMgAlFe mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds // *Appl. Clay Sci.* 2013. V. 72. P. 184–190.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.01.015>
 56. *Cantú M., López-Salinas E., Valente J.S., Montiel R.* SO_x removal by calcined MgAlFe hydrotalcite-like materials: effect of the chemical composition and the cerium incorporation method // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. № 24. P. 9715–9720.
<https://doi.org/10.1021/es051305m>
 57. *Cheng W.P., Yu X.Y., Wang W.J., Liu L., Yang J.G., He M.Y.* Synthesis, characterization and evaluation of Cu/MgAlFe as novel transfer catalyst for SO_x removal // *Catal. Commun.* 2008. V. 9. № 6. P. 1505–1509.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.12.020>
 58. *Kong J., Jiang L., Huo Z., Xu X., Evans D.G., Song J., He M., Li Z., Wang Q., Yan L.* Influence of the preparation process on the performance of three hydrotalcite-based De-SO_x catalysts // *Catal. Commun.* 2013. V. 40. P. 59–62.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.05.026>
 59. *Polato C.M.S., Henriques C.A., Neto A.A., Monteiro J.L.F.* Synthesis, characterization and evaluation of CeO₂/Mg, Al-mixed oxides as catalysts for SO_x removal // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 241. № 1. P. 184–193.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.006>
 60. *Sanchez-Cantu M., Perez-Diaz L.M., Maubert A.M., Valente J.S.* Dependence of chemical composition of calcined hydrotalcite-like compounds for SO_x reduction // *Catal. Today.* 2010. V. 150. № 3. P. 332–339.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.09.010>
 61. *Бобкова Т.В., Потапенко О.В., Дмитриев К.И., Юртаева А.С., Ковеза В.А.* Роль оксида ванадия в добавках к катализатору крекинга для снижения выбросов оксидов серы в газах регенерации // *Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии. VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция: сборник тезисов докладов*, 16–18 мая 2023 г., Омск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2023.
 62. *Barth J.O., Jentys A., Lercher J.A.* Elementary reactions and intermediate species formed during the oxidative regeneration of spent fluid catalytic cracking catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. № 12. P. 3097–3104.
<https://doi.org/10.1021/ie034300b>
 63. *Liu Z., Ihl Woo S.* Recent advances in catalytic DeNO_x science and technology // *Catal. Rev.* 2006. V. 48. № 1. P. 43–89. <https://doi.org/10.1080/01614940500439891>
 64. *Wu X., Wang R., Du Y., Zou C., Meng H., Xie X.* Performance enhancement of NH₃-SCR via employing hydrotalcite-like precursor to induce the decoration of NiO by TiO₂ phase // *Mol. Catal.* 2019. V. 467. P. 150–160.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.02.004>
 65. *Wu X., Feng Y., Du Y., Liu X., Zou C., Li Z.* Enhancing DeNO_x performance of CoMnAl mixed metal oxides in low-temperature NH₃-SCR by optimizing layered double hydroxides (LDHs) precursor template // *App. Surf. Sci.* 2019. V. 467. P. 802–810.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.191>
 66. *Nova I., Tronconi E.* Urea-SCR Technology for deNO_x after Treatment of Diesel Exhausts. NY: Springer, 2014. 716 p.
<https://doi.org/10.1007-978-1-4899-8071-7>
 67. *Jabłońska M., Palkovits R.* Nitrogen oxide removal over hydrotalcite-derived mixed metal oxides // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 1. P. 49–72.
<https://doi.org/10.1039/C5CY00646E>
 68. *Iliopoulou E.F., Efthimiadis E.A., Vasalos I.A., Barth J.O., Lercher J.A.* Effect of Rh-based additives on NO and CO formed during regeneration of spent FCC catalyst // *Appl. Catal. B.* 2004. V. 47. № 3. P. 165–175.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.08.003>
 69. *Liu H.B., Huang Z.Y., Li L.J., Huang J.T., He Z.C., Li C.H., Wu G.B., Wu Z.Y.* Preparation of Cu/Co/Fe mixed oxides and their catalytic behavior on HC-SCR DeNO_x // *Adv. Mat. Res.* 2014. V. 1033. P. 1058–1062.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1033-1034.1058>
 70. *Wen N., Su Y., Deng W., Zhou H., Zhao B.* Selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ over CuFe-containing catalysts derived from layered double hydroxides // *Fuel.* 2021. V. 283. P. 119296.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119296>

71. Li J., Wang S., Zhou L., Luo G. NO reduction by CO over a Fe-based catalyst in FCC regenerator conditions // Chem. Eng. J. 2014. V. 255. P. 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.015>
72. Tret'yakov V.F., Zakirova A.G., Spozhakina A.A., Gabrovska M.V., Edreva-Kardzhieva R., Petrov L.A. Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons on hydrotalcite Co and Ni catalysts // Catal. Ind. 2010. V. 2. P. 62–66. <https://doi.org/10.1134/S2070050410010101>
73. Gómez S.A., Campero A., Martinez-Hernández A., Fuentes G.A. Changes in Cu²⁺ environment upon wet deactivation of Cu-ZSM-5 deNO_x catalysts // Appl. Catal. A. 2000. V. 197. № 1. P. 157–164. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00546-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00546-3)
74. Peters A.W., Rudesill J.A., Weatherbee G.D., Rakiewicz E.F., Barbato-Grauso M.J.A. NO_x Reduction Compositions for Use in FCC Processes // Patent US. № 6143167. 2000.
75. Peters A.W., Rakiewicz E.F., Weatherbee G.D., Zhao X. Reduced NO_x Combustion Promoter for Use in FCC Processes // Patent US. № 6165933. 2000.
76. Dmitriev K.I., Potapenko O.V., Bobkova T.V., Sorokina T.P., Doronin V.P. Additives for reducing CO and NO_x oxides in gases of the FCC catalyst regeneration // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2143. № 1. P. 020018. <https://doi.org/10.1063/1.5122917>
77. Lutecki M., Johansson F.B. Copper-containing SO_x and NO_x removal additives for use in the FCC process // Patent WO. № 2019158635A1. 2019.
78. Iwamoto M., Mizuno N., Yahiro, H. Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbon in oxidizing atmosphere // Stud. Surf. Sci. Catal. 1993. V. 75. P. 1285–1298. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64451-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64451-1)
79. Xin Y., Li Q., Zhang Z. Zeolitic materials for DeNO_x selective catalytic reduction // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 1. P. 29–41. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700854>
80. Komvokis V.G., Iliopoulou E.F., Vasalos I.A., Triantafyllidis K.S., Marshall C.L. Development of optimized Cu-ZSM-5 deNO_x catalytic materials both for HC-SCR applications and as FCC catalytic additives // Appl. Catal. A. 2007. V. 325. № 2. P. 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.035>
81. Yuan D., Li X., Zhao Q., Zhao J., Tadé M., Liu S. A novel CuTi-containing catalyst derived from hydrotalcite-like compounds for selective catalytic reduction of NO with C₃H₆ under lean-burn conditions // J. Catal. 2014. V. 309. P. 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.09.010>
82. Wen B., He M., Costello C. Simultaneous catalytic removal of NO_x, SO_x, and CO from FCC regenerator // Energy Fuels. 2002. V. 16. № 5. P. 1048–1053. <https://doi.org/10.1021/ef010268r>
83. Zhang X., Wang T., Wang Z., Jin J., Chen Z., Wang G., Chen K., Zhao Z., Peng M. Bifunctional additive for reducing NO_x and sulfur transfer in FCC regenerated flue gas and preparation method thereof // Patent CN. № 111420687. 2022.

РЕГЕНЕРАЦИЯ И РЕАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ (ОБЗОР)

© 2024 г. Д. Д. Уваркина^{1,*}, С. В. Будуква¹, О. В. Климов¹

¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: udd@catalysis.ru

Поступила в редакцию 20 марта 2024 г.

После доработки 24 апреля 2024 г.

Принята к публикации 4 июня 2024 г.

В обзоре представлены данные, обобщающие основные направления по работе с дезактивированными катализаторами. Рассмотрено современное состояние технологий по регенерации и реактивации катализаторов гидроочистки. Кратко изложены промышленные технологии проведения окислительной регенерации катализаторов гидроочистки дизельных фракций. Освещены требования, предъявляемые к регенерированным катализаторам для проведения реактивации. Продемонстрированы реакции, протекающие в ходе регенерации и реактивации, а также условия, способствующие необратимой дезактивации.

Ключевые слова: регенерация, реактивация, гидроочистка, дизельное топливо

DOI: 10.31857/S0028242124010028, **EDN:** OJIWAD

Несмотря на развитие химических процессов, относящихся к низкоуглеродной энергетике, нефтепереработка остается ключевой технологией для снабжения энергоресурсами. К крупнотоннажным процессам нефтепереработки относятся процессы каталитического крекинга, риформинга и гидроочистки, среди которых гидроочистка (ГО) является преобладающим процессом [1]. Главную роль в развитии процесса ГО сыграли экологические требования, обусловленные тем, что при сжигании топлив в атмосферу выбрасывается очень большое количество вредных веществ (оксиды серы, азота, углерода). Важность процесса ГО описана во многих публикациях, где рассмотрены актуальность, механизм протекания и пр. [2–5]. В качестве катализаторов используют сульфиды MoS_2/WS_2 , промотированные атомами $\text{Ni}(\text{Co})$, нанесенные на носитель – различные пористые оксиды, например, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Современные катализаторы обычно содер-

жат нанесенные металлы в виде высокоактивных и полностью сульфидированных биметаллических соединений, слабо взаимодействующих с носителем. Такой активный компонент часто называют $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo-S}$ -фазой 2-го типа [6, 7].

Увеличение доли дистиллятов вторичных процессов переработки нефти является движущей силой развития процесса ГО. Стремление нефтепереработчиков увеличить глубину переработки и постоянный рост сложности производств за счет развития преимущественно деструктивных процессов приводят к увеличению количества низкокачественных компонентов – сырья процессов ГО. К таким компонентам относят газойли вторичного происхождения и остаточное сырье, что обуславливает необходимость проведения ГО в более жестких условиях и поиска все более активных каталитических систем. Как следствие, снижается продолжительность рабочего цикла катализаторов, зависящего от условий процесса и характеристики перерабатываемого сырья. В совокупности все это приводит к увеличению отходов, хранящихся на складах дезактивированных катализаторов ГО [2, 8].

Отработанные дезактивированные катализаторы ГО требуют определенных условий хранения и

Список сокращений и аббревиатур:

ГО – гидроочистка;

ВГО – вакуумный газойль;

ДТ – дизельное топливо;

АК – активный компонент.

утилизации. Данный вопрос создает вызов производством и науке в связи с высокой скоростью накопления данного типа твердых отходов. По статистике и оценкам разных авторов [2, 9, 10], каждый год в мировой нефтехимической промышленности образуются около 800 тыс. т дезактивированных катализаторов. Порядка 170 тыс. т (по мнению некоторых авторов, более 120 тыс. т) из них – катализаторы ГО.

В связи с этим цель данного обзора – освещение вопроса по технологиям дальнейшего применения и использования дезактивированных катализаторов ГО, реализованным в промышленном масштабе или проводимым на исследовательском уровне. В обзоре в доступной форме наиболее подробно будут рассмотрены технологии регенерации и реактивации катализаторов ГО среднестиллятных фракций.

ЖИЗНЕННЫЙ ЦИКЛ КАТАЛИЗАТОРОВ

На основе литературных данных можно выделить следующую упрощенную схему жизненного цикла катализатора, представленную на рис. 1 [2, 3, 11, 12]. Цикл начинается от момента разработки нового катализатора до вопроса его дальнейшего применения после промышленной дезактивации. Данная схема не рассматривает варианты выгрузки катализатора, вызванной другими факторами, например, такими как проблемы при опрессовке, разгерметизации и др.

Дезактивированный катализатор, представляющий собой твердые отходы, часто долгое время хранится на складе. Однако существуют и следующие возможные варианты его дальнейшего применения.

Регенерация и реактивация. Данное направление является наиболее экономически выгодным, так как позволяет проводить восстановление активности катализаторов (от 80 до 95%), способствуя их повторному применению в целевом процессе. Реактивацию перспективно проводить в случае, если суммарное отложение загрязняющих примесей и каталитических ядов не превышает 5 мас. % [13]. Процедура заключается в окислительной регенерации катализаторов с последующим восстановлением активности (реактивации) химическими реагентами. Подобный путь значительно сокращает затраты НПЗ на приобретение свежих партий катализаторов.

Последовательное использование (каскадирование) катализаторов. Термин «cascading» [13] получил широкое распространение за рубежом и подразумевает дополнительные возможности повторного или последовательного (каскадного) использования отработанных катализаторов в менее или более жестких условиях и процессах ГО. В литературе рассматривается несколько направлений каскадного применения дезактивированных, регенерированных и реактивированных катализаторов в зависимости от их состояния.

Дезактивированные катализаторы можно не подвергать окислительной регенерации, а использовать в качестве одного из слоев катализаторов защитного слоя или же в ГО бензиновых и керосиновых фракций; это своеобразный маршрут с использованием более легких условий эксплуатации.

Некоторые катализаторы подвергают окислительной регенерации, при которой происходит выжиг коксовых отложений и окисление сульфидных компонентов до оксидных соединений соответствую-



Рис. 1. Упрощенная схема «жизненного цикла» катализатора гидроочистки.

ющих металлов. После окислительной регенерации катализаторы подвергают выщелачиванию для удаления накопленных тяжелых металлов (V, Ni, Fe), после чего их могут далее повторно использовать как в целевом процессе ГО с более коротким циклом пробега, так и в менее энергоемких гидрогенизационных процессах, например гидроочистке бензин–керосиновой фракции. Такие катализаторы применяют также в роли защитных слоев, например для поглощения ванадия, никеля и кремния, разложения сероводорода [14] или снижения перепада давления в реакторе ГО [15]. Каскадирование катализаторов позволяет снизить расходы НПЗ, но по экономическим показателям уступает повторному применению катализаторов после реактивации.

Утилизация. Большинство катализаторов ГО содержат в своем составе Co, Ni или Mo, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные элементы и их соединения весьма важны в качестве сырьевых ресурсов. Вследствие этого большинство стран, уделяющих большое внимание всестороннему использованию вторичных ресурсов, разрабатывают процессы для их извлечения. Стоит отметить, что стоимость хранения катализаторов растет с течением времени, поэтому вариант с извлечением (утилизацией) становится актуальным [16]. Алюмооксидный носитель, оставшийся после извлечения, может быть в дальнейшем использован в качестве сырья при

производстве сорбентов или строительных материалов. По такому пути перерабатывают катализаторы ГО и гидродеметаллизации тяжелых вакуумных остатков, которые необратимо дезактивируются в результате значительных отложений ванадия, никеля и железа [17–19]. Основные технологии извлечения металлов и их применимость с анализом литературы описаны в обзорах [16, 20].

Наиболее выгодным с экономической и экологической точек зрения считается проведение регенерации и реактивации дезактивированных катализаторов. Данное направление, а также особенности изменения катализаторов и механизм протекающих реакций будут рассмотрены в последующих разделах.

РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Наиболее частая причина остановки установок ГО – снижение активности катализатора из-за коксовых отложений на поверхности. Данная дезактивация считается обратимой [21]. Удаление коксовых отложений и восстановление активности катализатора возможны при использовании различных технологий, представленных в табл. 1.

Регенерация катализаторов за счет газовых смесей при воздействии температуры нашла наиболее

Таблица 1. Способы регенерации катализаторов гидроочистки

Название технологии	Методика воздействия	Источник
Регенерация газовыми смесями	Воздействие газом или газовой смесью при нагревании. Используется в промышленных методах регенерации; имеют место запатентованные технологии. Есть промышленные реализации для многих процессов. Различаются по методу воздействия на коксовые отложения	[22] [23] [24]
Экстракция	Применение различных органических соединений для экстракции коксовых отложений. Может быть проведена в конце цикла при замене сырья на раствор сольвента. Единственная важная проблема – эффективное и максимальное удаление экстрагента. В качестве экстрагентов широкое применение нашли гептан, толуол, тетрагидрофуран, пиридин, метанол, дихлорметан	[25] [26]
Экстракция сверхкритическими флюидными средами	Методика основана на свойствах сверхкритических флюидных сред: низкие значения вязкости и поверхностного натяжения и высокой диффузионной активности по сравнению с нормальными условиями. Проводится с использованием таких соединений, как CO_2 , NO, SO_2 , SO_2 + пиридин и просто пиридин. Многие авторы считают перспективным использование данного метода по сравнению с другими за счет условий проведения и возможности увеличения количества межрегенерационных циклов	[27] [28]
Обработка плазмой	Удаление коксовых отложений и регенерация катализаторов с применением низкотемпературной плазмы	[29]

Таблица 2. Газы и газовые смеси для регенерации катализаторов

Наименование	Направление воздействия	Источник
CO ₂	Газификация	[30]
H ₂ O	Газификация	[30]
Кислородсодержащий газ и воздух	Окисление	[31]
Озон	Окисление	[32]
Водород	Гидрирование	[33]
N ₂ O	Окисление	[34]

широкое описание в литературе. В обзорной статье [24] регенерация катализаторов представлена в обобщенной схеме, включающей три основных направления воздействия на коксовые отложения и их удаление: окисление, гидрирование, газификация.

Как видно из представленных направлений, регенерация может быть проведена за счет разных газовых смесей с получением разнообразных продуктов удаления кокса. Ниже представлены некоторые основные газовые смеси для проведения регенерации (табл. 2).

Наиболее активно используется направление по окислению коксовых отложений за счет использования кислородсодержащих смесей и воздуха для проведения регенерации. Многие авторы выполняли различные исследования в этом направлении. Одно из них представлено на рис. 2. По имеющимся зависимостям можно увидеть, что при увеличении температуры происходит снижение не только содержания углерода, наблюдаемое равномерно с увеличением температуры, но и серы, начинающееся с температуры около 200–250°C. Эти изменения свидетельствуют об удалении коксовых отложений и окислении сульфидной фазы и индивидуальных сульфидов Co, Ni и Mo. Наиболее активное удаление углерода заканчивается на температуре в 450°C, но полное удаление углеродных следов происходит при более высоких температурах, которые могут привести к необратимому фазовому изменению носителя.

Существуют два основных варианта реализации окислительной регенерации, отличающихся по аппаратурному оформлению: регенерация в каталитическом реакторе (*in situ*) и регенерация вне реактора, на специализированных установках (*ex situ*) [2, 22, 35]. Практическая применимость данных технологий регенерации катализаторов для ряда

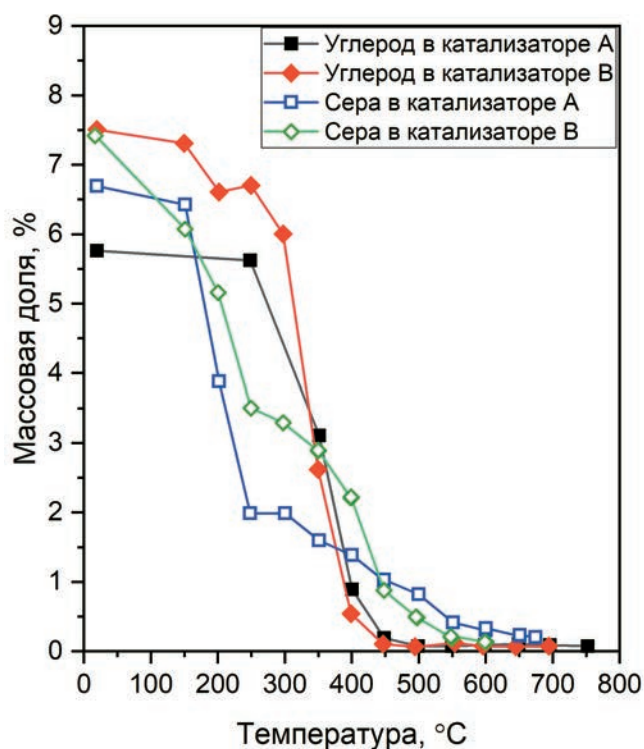


Рис. 2. Удаление углерода и серы с поверхности CoMo(A)- и NiMo(B)-катализаторов гидроочистки дизельного топлива в зависимости от температуры регенерации [22].

гидропроцессов рассмотрена в табл. 3. Как следует из данных табл. 3, при проведении окислительной регенерации катализатора преимущественно удаляют коксовые отложения; при этом происходит также редисперсия активного компонента, способствующая, при правильно подобранных условиях, повышению его активности. Технологии удаления каталитических ядов отсутствуют в связи с необратимой адсорбцией большинства из них на поверхности катализаторов.

Таблица 3. Практические применения технологий регенерации для восстановления активности катализаторов [2]

Процесс	Восстановление активности при регенерации			Преимущественная практика регенерации
	удаление кокса	редисперсия	удаление каталитических ядов	
Гидроочистка бензиновых фракций	+	+	–	<i>In situ</i>
Гидроочистка БКК	+	+	–	<i>In/ex situ</i>
Гидроочистка средних дистиллятов	+	+	–	<i>Ex situ</i>
Гидроочистка остатков	+	+	–	Преимущественно не регенерируются ¹
Гидрокрекинг ВГО	+	+	+/–	<i>Ex situ</i>
Каталитический риформинг бензинов	+	–	–	<i>In situ</i>

¹ Катализаторы гидроочистки остатков преимущественно не регенерируются, за исключением особых случаев: последний реактор в каскаде или слой катализатора, содержащие минимальное количество металлов.

В литературе отмечается сложность проведения процесса регенерации в связи с наличием больших количеств адсорбированных каталитических ядов: V, Ni, Si и As [2].

Далее подробнее будут рассмотрены промышленные технологии проведения регенерации для катализаторов гидроочистки средних дистиллятов, т.к. данная группа катализаторов подвергается регенерации наиболее часто, по сравнению со многими другими.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Регенерация в каталитическом реакторе.

Регенерация катализаторов *in situ* – технология, реализуемая непосредственно в каталитическом реакторе ГО без выгрузки катализатора. Данный метод регенерации для катализаторов ГО среднедистиллятных фракций широко применялся за рубежом до середины 1980-х гг. и до конца 2000-х гг. в Российской Федерации. В литературе он встречается и в более поздних публикациях [36]. Процесс включает следующие основные стадии:

- промывка слоя катализатора легким углеводородным сырьем – бензиновой или керосиновой фракцией для удаления перерабатываемого сырья;
- продувка реактора инертным газом (азотом) до концентрации водорода в отходящем газе не более 0.2 об. %;

– замена азота на водяной пар и продувка реактора при температуре 300–350°C для удаления адсорбированных углеводородов;

– подача кислородсодержащего газа, содержащего не более 1.0 об. % кислорода;

– выжиг кокса при циркуляции инертного газа, содержащего различное количество кислорода (0.5 об. % кислорода в начальный период регенерации с последующим возрастанием его концентрации до 5.0 об. %), при плавном подъеме температуры газа от 300 до 550°C;

– продолжение регенерации до уравнивания концентрации кислорода на входе и выходе из реактора;

– понижение температуры до 250–300°C при параллельной замене газа регенерации на водяной пар для удаления кислорода;

– продувка реактора инертным газом с постепенной его заменой на водородсодержащий газ;

– сульфидирование катализатора перед началом гидроочистки.

На типовых установках отечественных НПЗ для ГО дизельных топлив, таких как ЛК-6у, ЛЛ-24-9 или ЛЧ-24-2000, используются реакторы ГО с объемом загрузки катализатора основного слоя от 30 до 60 м³; при этом высота слоя катализатора лежит в интервале 4–8 м. Конструкция реакторов обеспечивает подачу газа при регенерации *in situ* через верх-

ную часть реактора или, при наличии пологного разделения слоев катализатора, через зону квенча.

Большая высота слоя катализатора в реакторе, различия в строении, составе и реакционной способности углеродистых отложений, реакции окисления коксовых отложений и сульфидов, изменения концентрации кислорода и продуктов окисления в разных точках реактора и по слою приводят к тому, что даже при равномерной подаче в реактор регенерирующего газа, содержащего заданное количество кислорода и имеющего определенную температуру, в реакторе возможно образование зон с более высокой температурой, а также зон, обедненных кислородом. Данные особенности процесса пагубно влияют на текстурные характеристики регенерируемого катализатора и способствуют графитизации коксовых отложений.

Так, в литературе описывается, что на начальном этапе регенерации при температуре входящего в реактор газа около 300°C и содержании в нем 1 об. % кислорода происходит экзотермическое окисление сульфидов металлов и наиболее реакционноспособного кокса. При этом в зоне окисления образуется область, температура в которой около 600°C, а газовая фаза практически не содержит кислорода [21, 37]. В этих условиях происходит графитизация углеродистых отложений, сопровождающаяся выделением в газовую фазу водорода и легких углеводородов. Образовавшийся графитизированный кокс более стабилен к окислению, поэтому для его удаления из катализатора требуется более высокая температура, чем для исходной формы кокса [38]. Такие зоны в виде температурного фронта перемещаются по слою катализатора в направлении, совпадающем с направлением движения газового потока.

Отдельная проблема – возможность образования при регенерации *in situ* горячих зон с температурой около 700°C. При такой температуре происходит не только спекание катализатора, но и образование стабильных шпинелей Co и Ni, а также сублимация оксида Mo, который уносится потоком газа с поверхности катализатора и отлагается в относительно холодных участках реактора или на выходных трубопроводах. Как видно из данных рис. 3, при температуре регенерации выше 600°C происходит резкое снижение концентрации Mo на поверхности [39].

Для минимизации перепада температур начальный этап регенерации проводят при минимально возможной температуре входящего в реактор газа и минимальном содержании кислорода в нем (300°C,

около 0.5 об. % O₂). Используют такую скорость потока газа, чтобы максимальная температура в температурном фронте не превышала 500°C. После плавно или ступенчато повышают температуру и концентрацию кислорода. В некоторых случаях на последнем этапе в качестве газа регенерации используют воздух.

Суммируя описанное выше, в качестве основных недостатков и проблем, возникающих при проведении регенерации *in situ*, можно выделить следующие:

- сложность контроля температуры. Здесь необходимо отметить часто возникающий температурный градиент по слою катализатора, достигающий 50–60°C, и образование зон локальных перегревов, в которых температура может превышать 700°C. Причина часто заключается в большом объеме слоя катализатора и плохом распределении газового потока [40, 41];
- изменение характеристик катализатора. Вследствие сложности контроля температуры возможны: фазовый переход оксида алюминия, входящего в состав носителя; образование шпинелей Ni и Co с носителем; сублимация оксида молибдена, унесенного с поверхности катализатора и отлагающегося в более холодных участках реактора [42];
- длительность процесса регенерации. Для минимизации локальных зон перегрева в слое и воз-

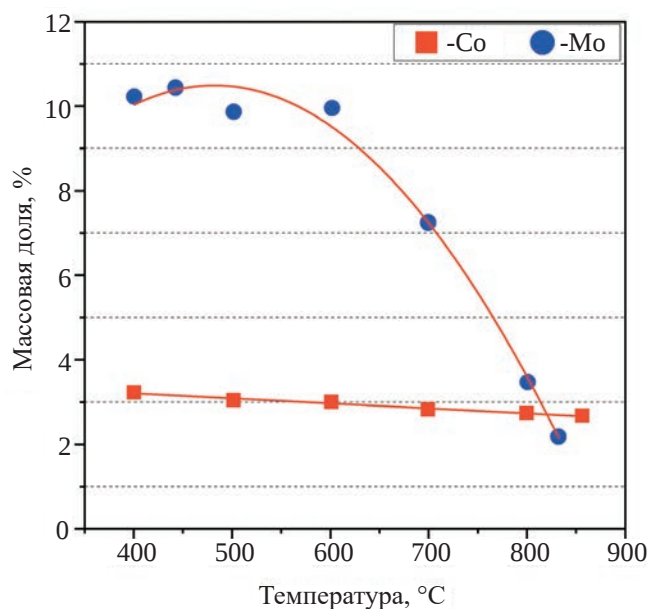


Рис. 3. Зависимость содержания активных металлов в катализаторе от температуры регенерации [39].

возможности исключения неконтролируемого выжига кокса при регенерации используют газовую смесь с низким содержанием кислорода (0.5–5.0 об. % O_2). Все это приводит к тому, что регенерация может продолжаться от пары недель и до месяца; это сопровождается простым установкой и ведет к экономическим издержкам, что неприемлемо для НПЗ;

- неоднородность и различный химический состав коксовых отложений;

- необратимая потеря активности современных катализаторов более чем на 20% за одну регенерацию *in situ*.

Из вышеперечисленного можно сделать вывод, что активность регенерированного *in situ* катализатора будет уступать первоначальному уровню. Для относительно малоактивных катализаторов предыдущих поколений (приготовленных методами соэкструзии и соосаждения) удастся восстановить до 90–95% первоначальной активности. Однако для современных нанесенных и высокоактивных катализаторов активность восстанавливается только на 60–70%.

Окислительная регенерация вне реактора.

Сравнение тенденции по использованию вне реакторной окислительной регенерации (*ex situ*) по отношению к регенерации *in situ* можно наблюдать на рис. 4 [43]. Частота использования *ex situ* возрастает с каждым годом.

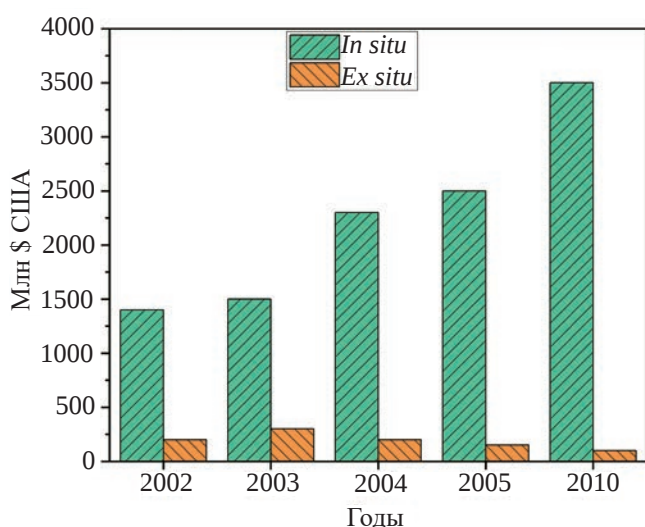


Рис. 4. Сравнительная мировая тенденция вне реакторной (*ex situ*) и реакторной (*in situ*) окислительной регенерации дезактивированных катализаторов гидроочистки [43].

В плане аппаратного исполнения в промышленности используют три основные технологии: регенерация во вращающейся барабанной печи (технология EURECAT); регенерация на движущейся металлической перфорированной ленте (технология Belt Regeneration Process и Commercial Regeneration Process of RASA); регенерация в псевдокипящем слое (технология TRICAT).

Большинство компаний, проводящие регенерации, используют лицензии по вышеуказанным технологиям. Среди предлагаемых услуг можно встретить проведение оценки целесообразности проведения регенерации на основе небольшой партии образца дезактивированного катализатора.

Во всех случаях перед выгрузкой катализатора из реактора и его подачей на регенерацию осуществляется его отдувка от нефтепродуктов, а также пассивация водяным паром или инертным газом во избежание самопроизвольного возгорания пиррофорных соединений никеля или кобальта.

Eurecat Process. Технология непрерывной регенерации в барабанной вращающейся печи разработана фирмой Eurecat – European Reprocessing Catalysts [44, 45]. Улучшенная схема данной регенерации применяется на заводах Al Bilad Catalyst Company. Принципиальная схема представлена на рис. 5 [2].

Катализатор движется по наклонному поду печи, в которой имеются ребра и кольца, формирующие слой катализатора. Регулирование температуры и отвод избыточного тепла осуществляют потоком воздуха над слоем катализатора. В некоторых случаях используют две последовательные печи с различными условиями. В модификации с двумя печами процесс предусматривает в первой печи удаление серы при контакте с нагретыми до 230–260°C продуктами сгорания пропана, а во второй печи – выжиг кокса при 450–490°C в более богатой кислородом газовой смеси.

В системе присутствует фильтр очистки и фракционирование регенерированного катализатора.

Belt Regeneration Process u Commercial Regeneration Process of RASA. Технология Belt Regeneration Process разработана фирмой Porocel (в настоящее время Evonik) [39, 46], похожая технология Commercial Regeneration Process of RASA разработана компанией RASA [47]. Обе технологии похожи между собой. Принципиальные схемы процесса представлены на рис. 6. Непрерывную регенерацию проводят в токе воздуха на перфорированной

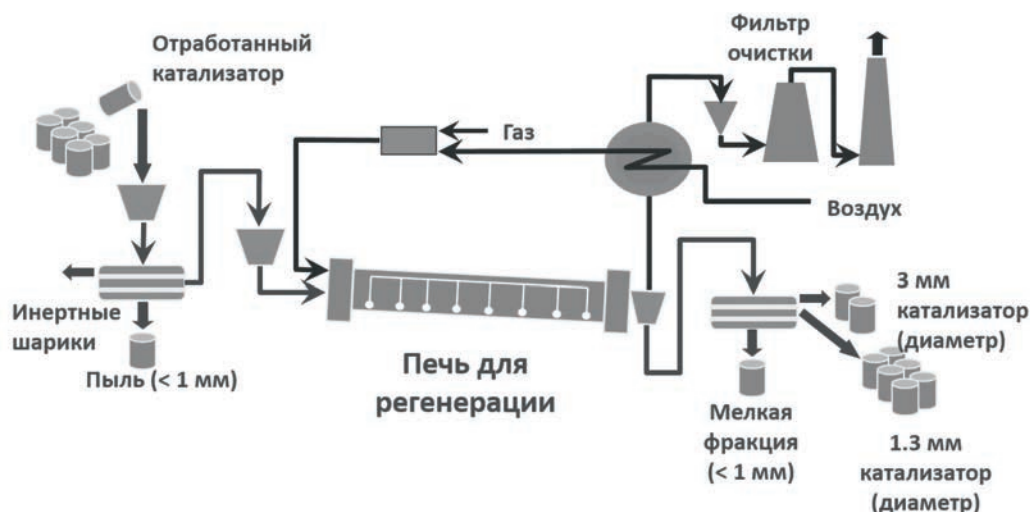


Рис. 5. Схема процесса регенерации EURECAT [2].

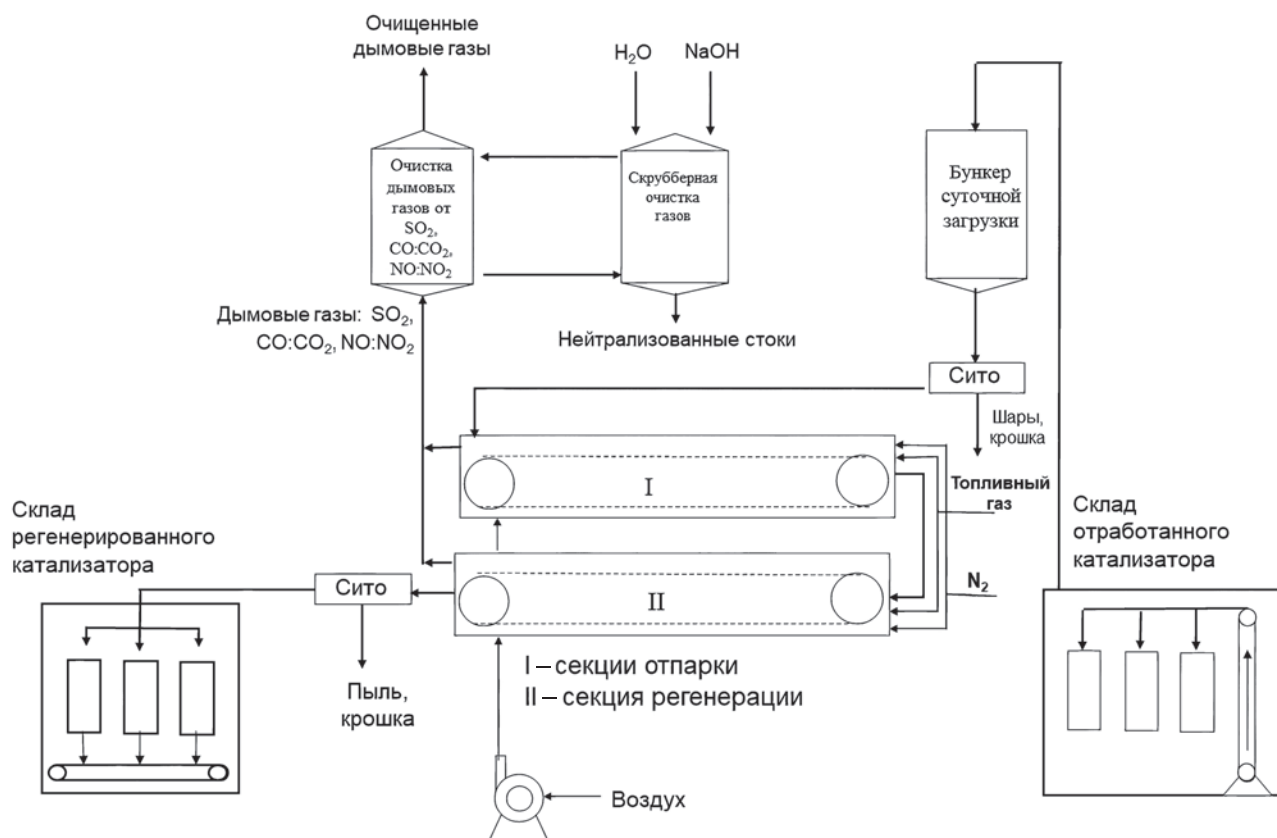


Рис. 6. Схема регенерации катализатора по технологии фирмы Porocel.

металлической ленте в тоннельной печи, разогретой до требуемой температуры и разделенной на несколько температурных зон. Тонкий слой катализатора подают на первую ленту с мелкими отверстиями, которая движется с заданной скоростью. Здесь происходит десорбция углеводородов и частичное

окисление сульфидов металлов. Затем катализатор переносят на вторую ленту, движущуюся с меньшей скоростью, на которой осуществляется процесс полного окисления кокса. Регулирование температуры и отвод избыточного тепла осуществляют подачей через слой катализатора холодного воздуха. В системе

также имеется очистка газов и фракционирование регенерированного катализатора.

TRICAT Regeneration process. Непрерывная регенерация в реакторе со взвешенным слоем катализатора, разработана фирмой TRICAT (в настоящее время принадлежит EURECAT) [39, 48]. Регенерацию осуществляют в двух последовательно расположенных реакторах, показанных на рис. 7. Катализатор в заданном количестве подается в верхнюю область реактора. Перемешивание слоя катализатора и создание эффекта кипящего слоя обеспечивается подачей нагретого воздуха в нижнюю часть реакторов. Регулирование температуры осуществляется за счет расхода воздуха и количества подаваемого в реактор катализатора. Температура выдерживается в диапазоне 450–510°C.

На территории России имеется несколько компаний, предлагающих свои услуги по проведению окислительной регенерации (табл. 4). Использо-

мые технологии имеют разное исполнение, но преимущественно похожи на общеизвестные мировые.

Регенерация катализаторов вне реактора имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с *in situ* регенерацией:

- тонкий слой катализатора обеспечивает хороший контакт гранул катализатора с регенерирующим газом и теплоотвод с них; локальные перегревы исключены;
- четкий контроль и возможность регулирования температуры слоя катализатора и скорости подачи окислительного газа;
- минимизация взаимодействия катализатора с продуктами регенерации – оксидами углерода и серы, парами воды;
- возможность использования воздуха для регенерации, снижение температуры и времени выжига кокса;
- сокращение продолжительности регенерации.

Как следствие, степень восстановления активности катализаторов в случае внереакторной окислительной регенерации выше, чем при реакторной регенерации, и в некоторых случаях может достигать 95%, что подтверждается данными сравнительного испытания на рис. 8 [43].

СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ПОСЛЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ

Свойства всех катализаторов, подвергнутых окислительной регенерации, можно разделить на три группы: наличие и свойства примесей, не удаленных при регенерации; текстурные и прочностные характеристики; концентрация и строение соединений активных металлов.

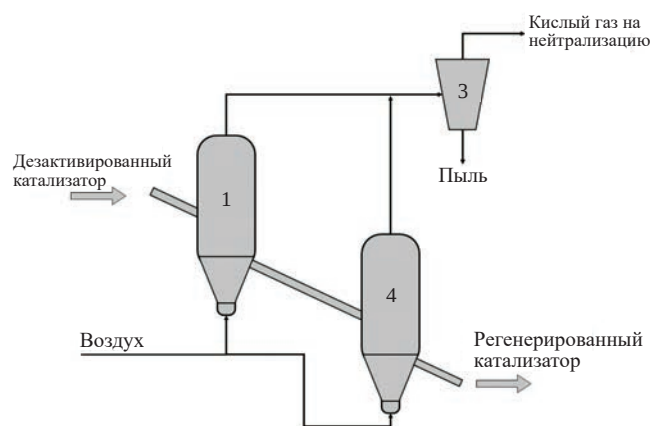


Рис. 7. Схема процесса регенерации TRICAT [39].

Таблица 4. Коммерческие технологии окислительной регенерации, используемые в Российской Федерации

Аппаратурное исполнение	Завод, компания	Источник
Барabanная вращающаяся печь	ООО Первая регенерирующая компания	[49]
	ПАО АНК Башнефть, филиал Башнефть-Уфанфтехим	[50]
	ООО Компания Катахим	[51]
Мобильная барабанная вращающаяся печь	ООО Реокат	[52]
Ленточная печь (лицензия Porocel)	ООО НЗК	[53]

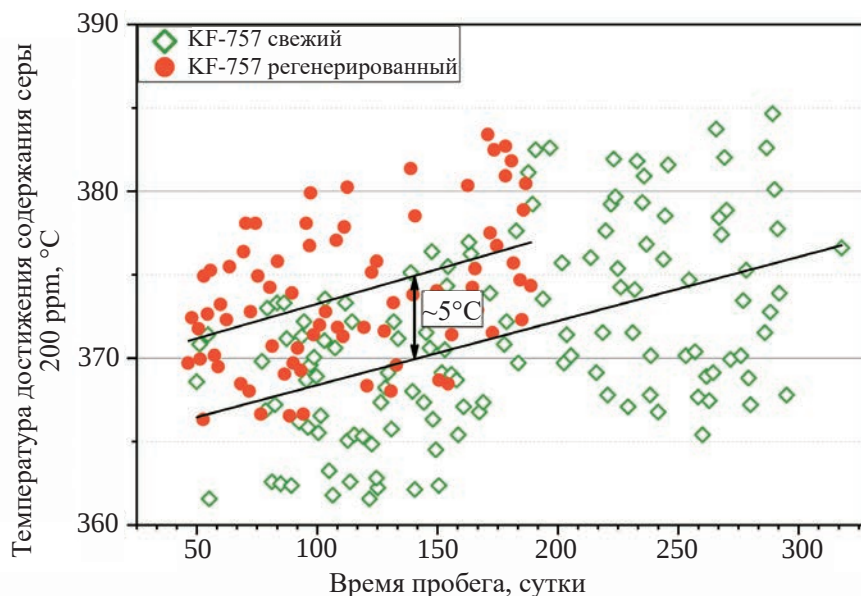


Рис. 8. Активность свежего и регенерированного катализатора марки KF-757 после окислительной регенерации по технологии EURECAT [43].

В научной литературе содержится достаточно информации о различиях в химическом составе свежих и регенерированных катализаторов. В частности, сообщается о наличии в регенерированных катализаторах различных количеств, принесенных сырьем и не удаляемых при нагреве в окислительной атмосфере примесей Fe, V, Ni, Na, Ca, Si и др. [2, 54]. Практически всегда регенерированные катализаторы содержат серу, входящую либо в состав не полностью окисленных сульфидов или сульфатов активных металлов, либо в состав поверхностных сульфатов [55].

Ухудшение текстурных и прочностных характеристик катализаторов в результате регенерации обусловлено изменением свойств носителей: воздействие высоких температур способствует спеканию и изменению фазового состава оксида алюминия, что приводит к уменьшению величины удельной поверхности и общего объема пор катализатора, возможно также некоторое увеличение среднего диаметра последних. Это подтверждается данными, представленными на рис. 9.

Из последнего пункта следует, что под действием высоких температур в окислительной атмосфере происходят превращения сульфидных соединений активных металлов в различные оксидные соединения. В числе последних можно выделить следующие:

- соединения, в которых Co(Ni) и Mo химически связаны с атомами алюминия – поверхностные

шпинели CoAl_2O_4 и NiAl_2O_4 [56, 57]; молибдаты алюминия $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [58]; гетерополимолибдаты алюминия со структурой Андерсена AlMo_6 [59];

- биметаллические Co(Ni)-Mo-соединения неоптимальной стехиометрии и строения – молибдаты CoMoO_4 , NiMoO_4 [42];

- грубодисперсные монометаллические оксиды (CoO , NiO , MoO_3) [57, 60];

- химически стабильные поверхностные сульфаты $(\text{Co})\text{NiSO}_4$, $\text{Mo}_x(\text{SO}_4)_y$ [39].

Сульфидирование этих соединений может приводить к образованию относительно малоактивных сульфидных соединений: кислородсодержащей Co(Ni)-Mo-S-фазы типа 1, полностью сульфидированной Co(Ni)-Mo-S-фазы типа 2, имеющей неоптимальное атомное отношение металлов, а также индивидуальных сульфидов Co(Ni) и Mo [61, 62].

Как правило, количественная оценка всех вышеперечисленных соединений в катализаторах весьма затруднена, и они идентифицируются преимущественно на качественном уровне. Однако практически во всех работах, посвященных изучению регенерированных катализаторов, отмечается наличие в них молибдатов $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$ и шпинелей $\text{Co}(\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$, сам факт присутствия которых обуславливает дальнейший неоптимальный поверхностный состав сульфидной формы катализаторов и, как следствие, ведет к снижению активности в целевых

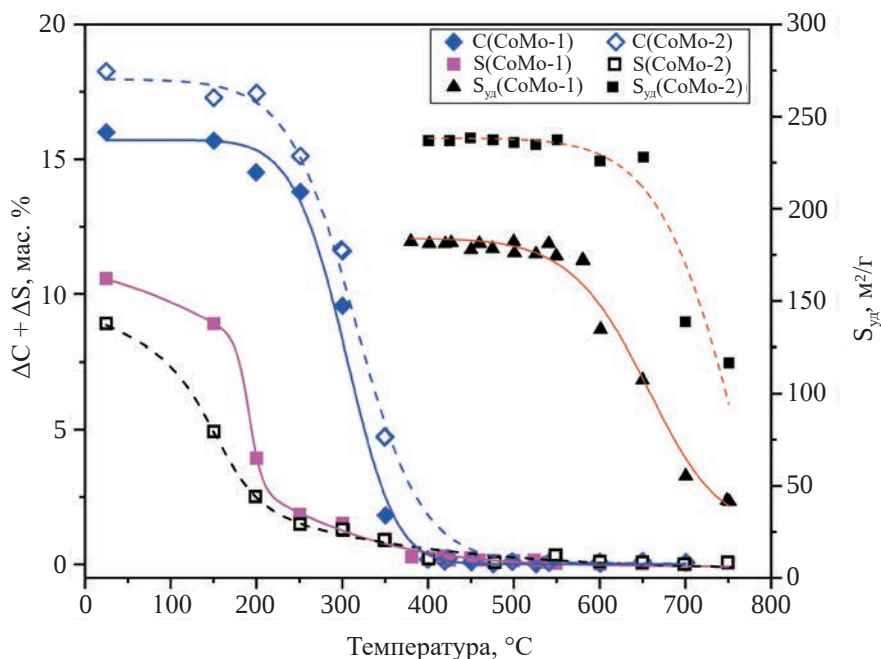


Рис. 9. Зависимость удаления углерода и серы из катализаторов и изменений их удельной поверхности от температуры окислительной регенерации [22].

Таблица 5. Характеристики катализаторов после оптимально проведенной окислительной регенерации

Характеристика	Показатель
Примеси в катализаторе	
Суммарное содержание Fe, V, Ni, As, Na, Ca, Si	Не более 0.5%. Примеси локализованы отдельно от активных металлов
Содержание C и N	Не более 0.5%. C и N входят в состав графитизированных соединений, не контактирующих с активными металлами
Содержание S	0.5–1.0%. Основное количество серы входит в состав поверхностных сульфатов алюминия
Текстура и прочность	
Удельная поверхность	Не менее 95% от свежего катализатора
Объем пор	Не менее 95% от свежего катализатора
Средний диаметр пор	±5% от свежего катализатора
Объемная прочность на раздавливание, прочность на разрезание, истирание	Не менее 95% от свежего катализатора
Концентрация активных металлов	
Концентрация Mo	Не менее 95% от свежего катализатора
Концентрация Co (Ni)	Не менее 95% от свежего катализатора

реакциях ГО по сравнению со свежими катализаторами.

Поскольку в настоящее время условия регенерации *ex situ* хорошо отработаны и воспроизводимы, можно описать основные характеристики катализаторов, которые могут быть достигнуты после ее

проведения без нарушения технологических режимов (табл. 5).

Отдельно стоит отметить, что для большинства катализаторов ГО современных и предыдущих поколений уровень восстановления активности после окислительной регенерации различный. Такое раз-

личие в активности обусловлено разными подходами к их приготовлению. В основе приготовления катализаторов предыдущего поколения лежит введение солей активных металлов в состав катализатора путем их механического смешения с гидроксидом алюминия или пропиткой порошка гидроксида алюминия (бёмит, псевдобёмит) растворами солей металлов с последующей формовкой, сушкой и прокалкой гранул [63]. При таком методе приготовления пористая структура катализатора формируется на стадии высокотемпературной прокалки, а часть введенных в состав катализатора металлов образуют оксидные соединения, связанные как между собой, так и с поверхностью оксида алюминия: $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Co}(\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$. После сульфидирования в таких катализаторах всегда содержатся поверхностные соединения кобальта и молибдена, в состав которых входят атомы кислорода. Поскольку активный центр ГО представляет собой полностью сульфидированное биметаллическое соединение, не связанное с носителем и не содержащее кислорода [64], то очевидно, что в катализаторах предыдущих поколений значительная часть нанесенных металлов изначально содержится в мало активной в катализе форме – $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo-S}$ -фазе типа 1. Окислительная регенерация таких катализаторов не приводит к получению соединений, заметно отличающихся от свежих по поверхностному составу. Поэтому окислительная регенерация таких катализаторов незначительно сказывается на снижении их активности. Ранее при производстве моторных топлив по стандартам Евро-2 (500 ppm серы) и Евро-3 (350 ppm серы) такого восстановления активности было достаточно для повторного использования катализаторов без подъема стартовой температуры.

Совершенно иная картина характерна для регенерации современных высокоактивных катализаторов ГО, как отечественных, так и зарубежных. Эти катализаторы обладают гораздо более высоким уровнем активности, чем катализаторы предыдущих поколений, и используются для получения моторных топлив по стандарту Евро-5 (10 ppm серы), где степень гидрообессеривания сырья составляет не менее 99.5% [65]. Метод приготовления этих катализаторов основывается на нанесении на сформованный, прокаленный носитель с оптимальной пористой структурой активных металлов из раствора, в виде биметаллических комплексных соединений (БМКС), стабилизированных хелатирующими добавками, и исключает стадию прокалки [59, 66]. Это позволяет избежать химического

взаимодействия активных металлов с носителем, что положительно сказывается на активности, поскольку после стадии пропитки катализаторы сушат при относительно небольших температурах и не используют высокотемпературной прокалки. На стадии сульфидирования нанесенные соединения кобальта и молибдена селективно переходят в форму сульфидного биметаллического соединения – $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo-S}$ -фазы типа 2. Полученные катализаторы имеют поверхностный состав, состоящий только из сульфидированных активных центров реакций ГО. Поскольку процессы сульфидирования и ГО осуществляются при относительно небольших температурах, не превышающих 400°C , то при этом не происходит каких-либо изменений текстурных характеристик катализатора. Однако после окислительной регенерации этих катализаторов происходит снижение их активности вследствие формирования нежелательных трудосульфидируемых соединений активных металлов (преимущественно $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$), которые при последующем сульфидировании не образуют высокоактивную $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo-S}$ -фазу типа 2.

Таким образом, применяемые в промышленности методы регенерации катализаторов ГО, полностью основанные на окислительном удалении углеродистых отложений и сопутствующем окислении сульфидного активного компонента, хотя и обеспечивают полное удаление кокса из катализатора при сохранении или незначительном изменении основных текстурных и прочностных характеристик и концентрации активных металлов, приводят к получению катализаторов, имеющих неоптимальный состав поверхностных соединений. В отличие от свежих катализаторов, приготовленных современными методами, исключаящими стадию прокалки, регенерированные катализаторы имеют сложный и неоднородный поверхностный состав, содержат значительное количество $\text{Co}(\text{Ni})$ и Mo в форме оксидных соединений, которые при сульфидировании не образуют наиболее активную составляющую катализаторов: $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo-S}$ -фазу типа 2.

РЕАКТИВАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Как упоминалось выше, несмотря на качественную проведенную окислительную регенерацию, добиться максимального восстановления активности не получается. В соответствии с действующими стандартами, стартовая температура процесса для регенерированного катализатора на $15\text{--}20^\circ\text{C}$ выше

Таблица 6. Коммерческие технологии реактивации катализаторов гидроочистки

Коммерческая технология реактивации	Лицензиар	Источник
REACT®	Albemarle & Nippon Ketjen	[67, 68]
ReFRESH®	Haldor-Topsoe	[69]
PHOENIX™	Chevron & Grace	[70]
ENCORE Revitalisation	Criterion Catalysts & Shell	[71]
REVIVAL®	AXENS	[72]
Excel	Porocel (Evonik)	[73, 74]
—	Газпромнефть-ОМПЗ & ИК СО РАН	[75]
—	Роснефть (АО ВНИИ НП и ООО НЗК)	[76, 77]

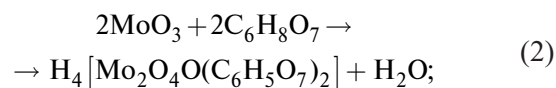
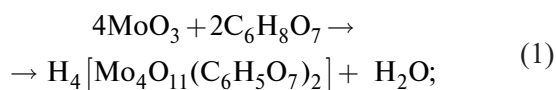
по сравнению со свежим. Это приводит к увеличению энергетических затрат, снижению выхода целевого продукта, а также к сокращению межрегенерационного пробега [2]. Для минимизации данных факторов и увеличения степени восстановления активности после окислительной регенерации применяется дополнительная обработка катализаторов химическими реагентами (реактивация). Ряд производителей катализаторов разработали собственные запатентованные технологии восстановления активности, основанные на активирующей обработке катализаторов после окислительной регенерации (табл. 6).

Данные технологии позволяют восстановить активность катализаторов на 95–98% от активности свежего катализатора, что способствует их повторному использованию в процессе получения дизельного топлива с ультранизким содержанием серы практически без повышения стартовой температуры. Результаты этих работ приводятся преимущественно в виде патентов и рекламных буклетов компаний. Как следует из патентов [78–80], практически во всех описанных случаях катализаторы пропитывают водными растворами различных органических соединений, обладающих хелатирующим эффектом, выдерживают при определенной температуре, сушат и сульфидируют. В роли хелатирующих агентов (ХА) выступают гликоли, многоосновные карбоновые кислоты, углеводы. Помимо патентов, в последнее время появился ряд работ, посвященных использованию органических ХА для восстановления активности СоМо-катализаторов [81–85]. В этих работах показано, что при взаимодействии различных органических комплексобразователей с соединениями Мо и Со могут быть получены комплексные соединения этих металлов, в том числе и содержащие металлы в том же атом-

ном отношении, что и в активном компоненте реакций гидроочистки. В роли ХА использовались лимонная, яблочная, винная, щавелевая, глюконовая, нитрилтриуксусная кислоты, гликоли и их смеси между собой. При этом наиболее предпочтительным ХА является лимонная кислота. Данные о том, что лимонная кислота является эффективным ХА, подтверждаются в работах [83, 86], где на примере реактивации СоМо-катализатора ГО проведено сопоставление различных органических карбоновых кислот (лимонная, яблочная, винная, щавелевая, нитрилтриуксусная кислоты), а также гликолей (пропиленгликоль, этиленгликоль, ди- и три-этиленгликоль) (рис. 10).

Катализаторы, реактивированные раствором, содержащим совместно гликоль и лимонную кислоту, показали более высокую каталитическую активность из-за синергетического эффекта, чем катализаторы, реактивированные растворами, содержащими только гликоли или только органические кислоты [83].

Высокая реактивирующая способность лимонной кислоты обусловлена, по-видимому, способностью взаимодействовать с оксидными соединениями активных металлов и образовывать стабильные цитратные комплексы. Протекающие при этом химические реакции можно представить следующими гипотетическими уравнениями на примере СоМо-катализатора:



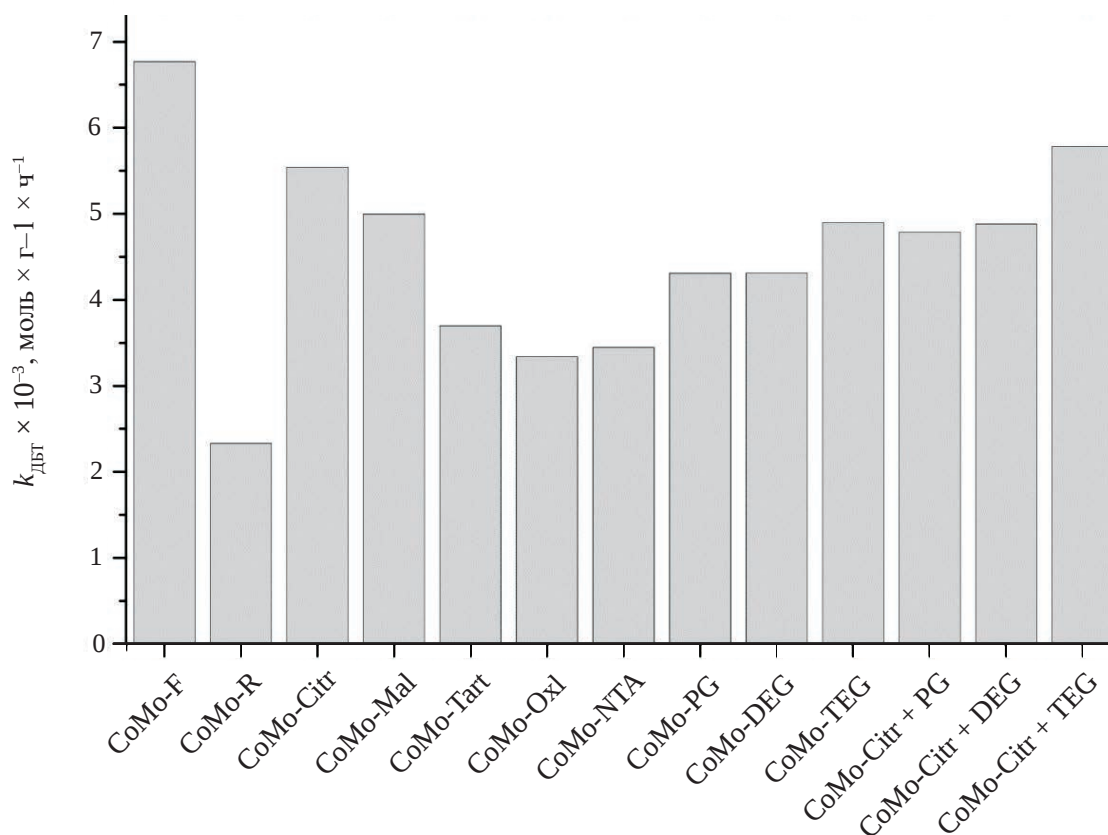
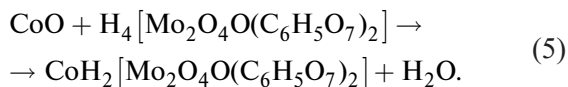
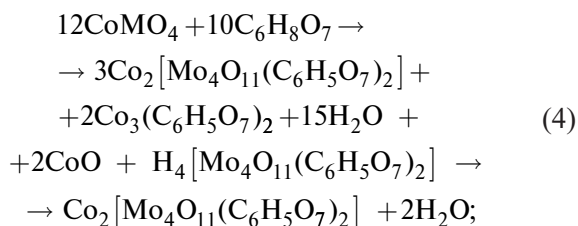
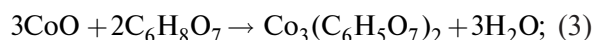


Рис. 10. Активность катализаторов, реактивированных к различными хелатирующими агентами в сравнении со свежим и регенерированным в реакции гидрогенолиза дибензотиофена [83].



В результате таких реакций массивные оксидные частицы активных металлов разрушаются с образованием цитратных комплексов, увеличивается дисперсность, что подтверждается снимками СЭМ с элементным картированием (рис. 11) [67].

Стоит отметить, что основным признаком качественно проведенной реактивации считается отсутствие оксидных соединений MoO_3 и $\beta\text{-Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$ и количественный переход комплексов в $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo-S}$ -фазу 2-го типа при сульфидировании. Вывод об отсутствии данных соединений в реактивированном катализаторе можно сделать на основе рентгенофазового анализа (РФА). В качестве примера на рис. 12 показаны спектры РФА для свежего, регенерированного и реактивированного CoMo-катализатора [84, 87]. Как видно из этих данных, для реактивированного катализатора в спектре РФА не наблюдаются характеристические сигналы MoO_3 и $\beta\text{-CoMoO}_4$.

Для катализаторов, не содержащих загрязняющих примесей (Fe, V, Si) и каталитических ядов (As, Na, Ca), окислительная регенерация которых проведена таким образом, что обеспечивается минимальное образование нежелательных оксидных соединений, таких как $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoO}_4$, $\text{Co}(\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ [88],

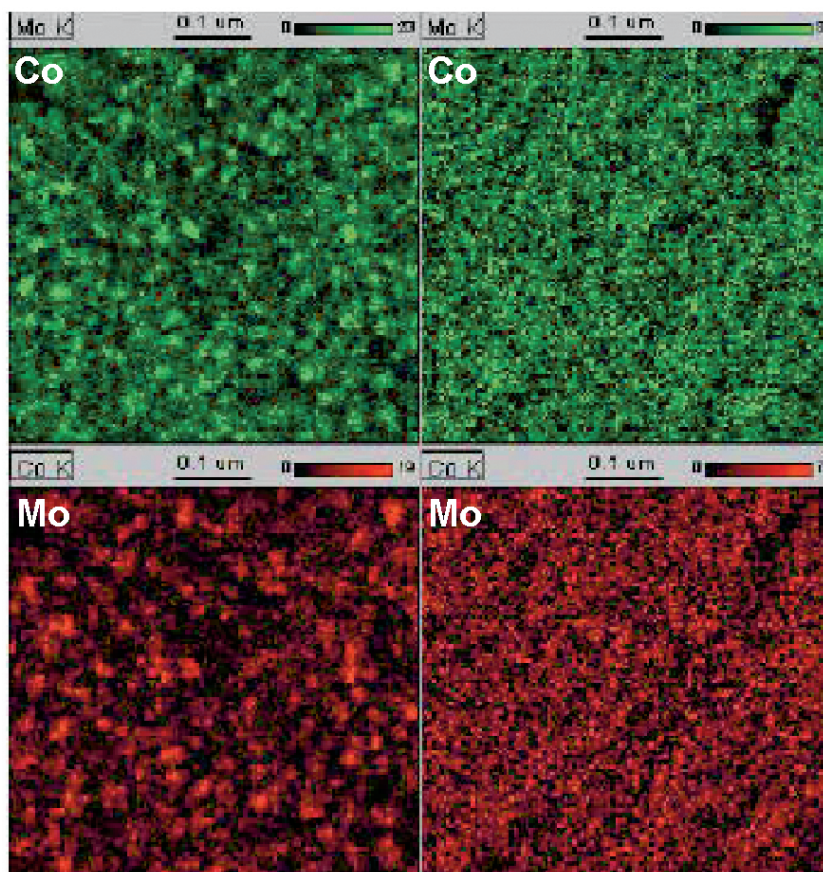


Рис. 11. СЭМ-картирование Co и Mo для регенерированного (слева) и реактивированного (справа) CoMo катализатора ГО [67].

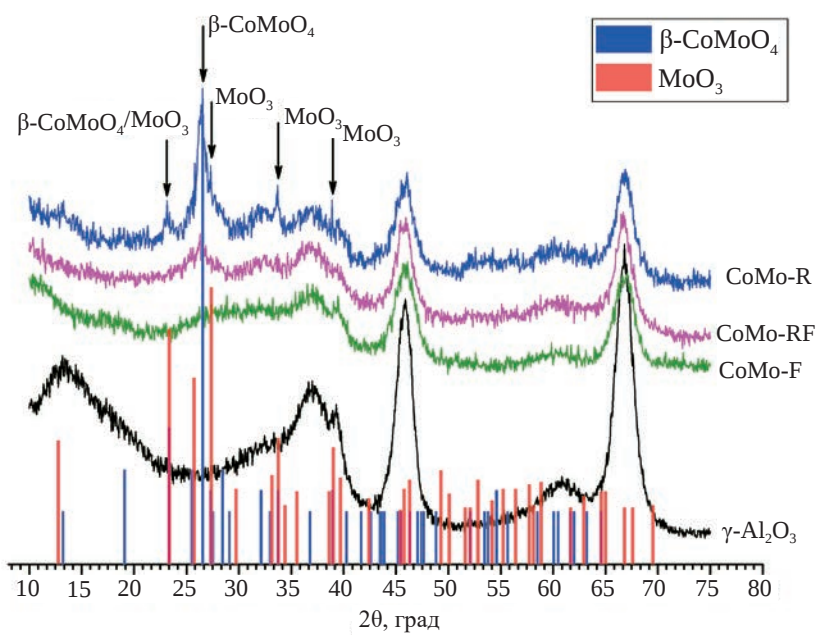


Рис. 12. Данные РФА для свежего (CoMo-F), регенерированного (CoMo-R)- и реактивированного (CoMo-RF)-катализаторов [84].

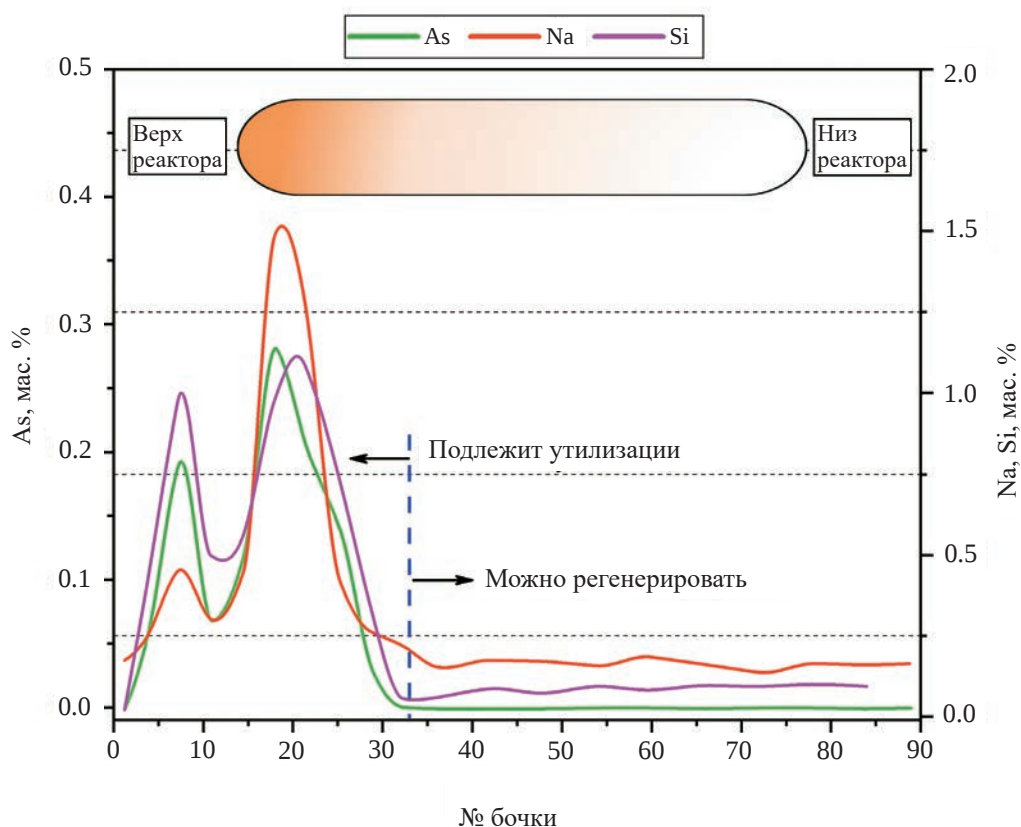


Рис. 13. Распределение каталитических ядов по слою дезактивированного катализатора гидроочистки в зависимости от его расположения в реакторе [89].

удается восстановить активность до 98–100% от уровня свежего катализатора.

Однако в реальных промышленных условиях эксплуатации катализаторы накапливают загрязняющие примеси и яды в различных количествах. Накопление по слою катализатора происходит неравномерно, а наибольшее отложение примесей и каталитических ядов происходит в верхней части реактора (рис. 13).

Поэтому, прежде чем провести реактивацию, все дезактивированные катализаторы, выгруженные из реактора гидроочистки, проходят физико-химические исследования, по результатам которых принимается решение о допуске катализаторов к регенерации и реактивации. Требования к регенерированным катализаторам, подлежащим дальнейшей реактивации, приведены в табл. 7.

На практике фактическое восстановление активности достигает 90–95% от уровня свежего катализатора (табл. 8).

Для НПЗ, которые заинтересованы в поддержании максимальной гибкости производительности установок гидроочистки, существует альтернативный метод: многие зарубежные НПЗ загружают реактивированный катализатор в сочетании со свежим катализатором в соотношениях от 30% до 50%. Свежий катализатор может быть той же или более новой марки, обладающей более высокой активностью. В табл. 9 приведена активность катализаторов в ГО ДТ для различных вариантов загрузки с использованием реактивированного СоМо-катализатора в сочетании со свежими той же марки или более нового поколения в различных соотношениях. Расчеты сделаны на основании относительной объемной активности свежего катализатора той же марки, что и реактивированного.

На рис. 14 представлена динамика производительности установки гидроочистки при различных вариантах загрузки реактивированного (по технологии REACT) NiMo-катализатора марки KF-848 в ГО смешанного сырья, состоящего из 80 об. % ПДФ

Таблица 7. Требования к регенерированному катализатору, подлежащему реактивации

№ п/п	Наименование показателя	Ед. измерения	Значение показателя
1	Длина гранул	мм	3–15
2	Содержание пыли и крошки (частиц размером от 1 мм и менее)	мас. %	Не более 1.0
3	Содержание частиц инертного заполнителя, катализатора защитного слоя	мас. %	Не более 1.0
4	Потери при прокаливании	мас. %	Не более 2.0
5	Объемная прочность на раздавливание по методу Shell SMS 1471	МПа	Не менее 1.0
6	Содержание серы	мас. %	Не более 0.8
7	Содержание неудаленных при прокатке углеродистых отложений	мас. %	Не более 0.5
8	Содержание Si	мас. %	Не более 1.5
9	Содержание As	мас. %	Не более 0.03
10	Суммарное содержание щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Ca)	мас. %	Не более 0.2
11	Содержание Fe	мас. %	Не более 0.5
12	Содержание V	мас. %	Не более 0.3
13	Различия в величине удельной поверхности для свежего катализатора и регенерированного	%	Не более 5.0
14	Различия в величине объема пор для свежего катализатора и регенерированного	%	Не более 5.0
15	Различия в величине среднего диаметра пор для свежего катализатора и регенерированного	%	Не более 5.0

Таблица 8. Активность коммерческого катализатора марки KF-767, реактивированного по технологии REACT [88]

Катализатор	Остаточное содержание серы, ppm Вариант № 1	Остаточное содержание серы, ppm Вариант № 2	Относительная объемная активность, %
KF-767 свежий	17.9	4.6	100
KF-767 регенерированный	48.2	13.1	69
KF-767 реактивированный	21.4	5.7	92

Условия испытаний: $P = 4.5$ МПа; $H_2/\text{сырье} = 300$; LHSV – для свежего не приводится, для реактивированного указано на 40% меньше от свежего; содержание S в сырье = 1.2 мас. %.

Таблица 9. Варианты загрузки реактивированного катализатора марки KF-757 для обеспечения максимальной производительности установки гидроочистки [67]¹

Катализатор	Относительная объемная активность, %
KF-757 (свежий)	100
KF-757 (реактивированный)	95
KF-772 (свежий, более активный, чем KF-757)	130
Загрузка 50% реактивированный KF-757; 50% KF-757 свежий	100
Загрузка 30% реактивированный KF-757; 70% KF-772 свежий	128

¹ Условия испытаний не приводятся.

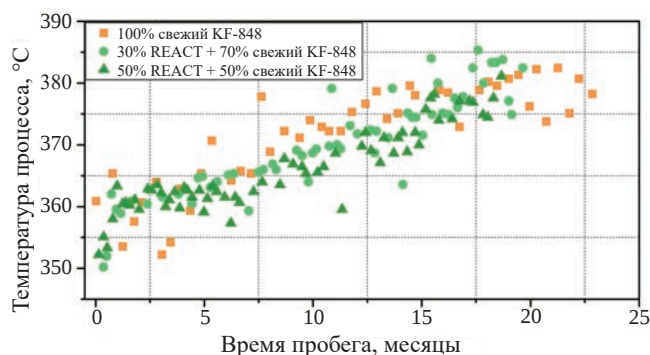


Рис. 14. Динамика производительности установки гидроочистки при различных вариантах загрузки реактивированного NiMo-катализатора KF-848. PREACT – реактивированный катализатор по технологии REACT Albemarle [67].

и 20 об. % ЛГКК, и получении продукта с остаточным содержанием серы не более 10 ppm.

В реальных условиях могут быть реализованы различные варианты загрузки реактивированных катализаторов для обеспечения максимальной производительности установок гидроочистки. В качестве примера на рис. 15 приведены варианты диаграмм загрузки реактивированных катализаторов.

Первая конфигурация включает только свежий катализатор, соответствует фактической загрузке промышленной установки ГО ДТ и используется в качестве эталона для сравнения характеристик других вариантов загрузки реактивированных катализаторов. Конфигурации № 2 и № 3 имеют разные загрузки: 50 и 75% реактивированного катализатора, соответственно дополненного свежим – и обеспечивают производительность, эквивалентную первой конфигурации. Последняя конфигурация, № 4, полностью состоит из реактивированных катализаторов: CoMo/NiMo/CoMo (50%/25%/25%). Наличие слоя NiMo-катализатора между слоями CoMo-катализаторов позволяет снизить температуру в реакторе по сравнению с тем случаем, когда используются только CoMo-катализаторы. Слой NiMo-катализатора работает за счет более эффективного удаления органического азота; в то же время более глубокого гидрообессеривания достигают на втором слое CoMo-катализатора, для которого конкурентная реакция гидродеазотирования минимизирована [90].

Все вышеуказанные схемы позволяют снижать расходы производств на закупку свежих катализаторов путем комбинированных загрузок, увеличивать количество пробегов катализаторов, получать стартовую температуру процесса, близкую к свежему.

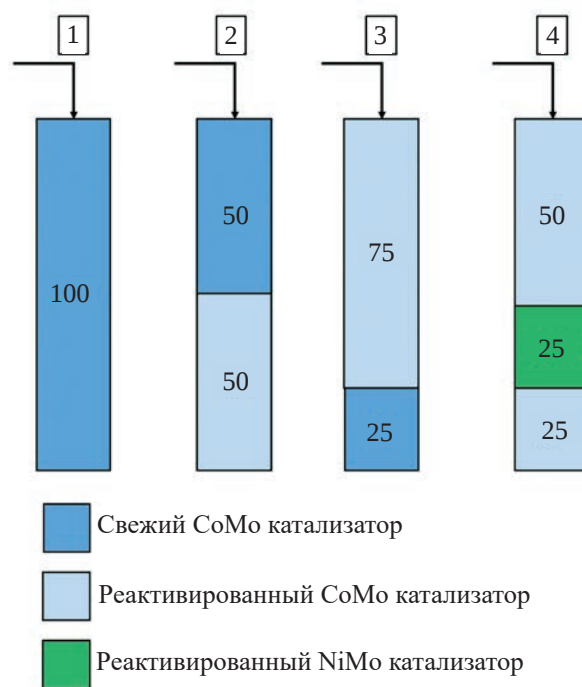


Рис. 15. Варианты диаграмм загрузок реактивированного катализатора [90].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технологии производства моторных топлив и переработки нефтяных фракций продолжают развиваться, вовлекая не только новые материалы, но и увеличивая степень рационального потребления и использования. Кроме совершенствования технологий производства катализаторов, с учетом меняющихся условий, производители обращают свой взор к снижению количества твердых отходов, возможности повторного применения и улучшению технологии извлечения.

С экономической точки зрения наихудшим вариантом будет утилизация катализаторов с извлечением активных компонентов. К данному методу прибегают при отсутствии других вариантов применения дезактивированного катализатора, а также в случаях, когда фракционный состав и характеристики катализаторов не позволяют их дальнейшую эксплуатацию.

Каскадное применение пользуется высокой популярностью, когда восстановление активности ниже уровня свежего или проведение регенерации и реактивации нерентабельно.

Наиболее выгодным с экономической точки зрения будет проведение регенерации и реактивации.

Современные промышленные технологии регенерации, основанные на методе *ex situ*, способствуют удалению коксовых отложений с незначительными ухудшениями характеристик катализаторов, а дальнейшие технологии реактивации позволяют восстановить активность, сопоставимую со свежей партией.

Применение ранжированных загрузок позволяет сократить расходы свежих катализаторов даже при недостаточной степени восстановления активности после реактивации.

Любая из доступных технологий по дальнейшему использованию дезактивированных катализаторов предоставляет возможность предприятиям получить выгоду, чем простое хранение на складах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Уваркина Дарья Дмитриевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8752-6552>, РИНЦ ID: 723728.

Будуква Сергей Викторович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7450-3960>, РИНЦ ID: 615312.

Климов Олег Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8089-2357>, РИНЦ ID: 43115.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. М.: Химия: РГУ нефти и газа, 2013. 495 с.
2. Dufresne P. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling // Appl. Catal. A Gen. 2007. V. 322. № SUPPL. P. 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.200701.013>
3. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. 2010. V. 153, № 1. P. 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
4. Кожемякин, М.Ю., Черкасова Е.И. Гидроочистка дизельного топлива // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 23. С. 28–30.
5. Frank (Xin X.) Zhu, Richard Hoehn, Vasant Thakkar E.Y. Diesel hydrotreating process // Hydroprocessing for Clean Energy: Design, Operation, and Optimization. Wiley, 2017. P. 23–49. <https://doi.org/10.1002/9781119328261.ch3>
6. Hensen E.J.M., de Beer V.H.J., van Veen J.A.R., van Santen R.A. A refinement on the notion of type I and II (Co)MoS phases in hydrotreating catalysts // Catal. Letters. 2002. V. 84. № 1. P. 59–67. <https://doi.org/10.1023/A:1021024617582>
7. Lauritsen J.V., Kibsgaard J., Olesen G.H., Moses P.G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts // J. Catal. 2007. V. 249. № 2. P. 220–233. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.04.013>
8. Marafi M., Rana M.S. Refinery waste: the spent hydroprocessing catalyst and its recycling options // Waste Management. 2016. V. 202. P. 219–230. <https://doi.org/10.2495/WM160201>
9. Pinto I.S.S., Sadeghi S.M., Soares H.M.V.M. Separation and recovery of nickel, as a salt, from an EDTA leachate of spent hydrodesulphurization catalyst using precipitation methods // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 122. P. 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.09.012>
10. Marafi M., Stanislaus A. Options and processes for spent catalyst handling and utilization // J. Hazard. Mater. 2003. V. 101. № 2. P. 123–132. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00145-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00145-6)
11. Eijssbouts S., Battiston A.A., van Leerdam G.C. Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management // Catal. Today. 2008. V. 130. № 2–4. P. 361–373. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.112>
12. Mochida I., Choi K.-H. An overview of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation // J. Japan Pet. Inst. 2004. V. 47. № 3. P. 145–163. <https://doi.org/10.1627/jpi.47.145>
13. Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E. Cascading // Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts. Elsevier, 2017. P. 261–265. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63881-6.00007-X>
14. Bose S., Das C. Preparation, characterization, and activity of γ -alumina-supported molybdenum/cobalt catalyst for the removal of elemental sulfur // Appl. Catal. A Gen. 2016. V. 512. P. 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.006>
15. Докучаев И.С., Зурнина, А.А., Максимов Н.М., Тыщенко В.А. Исследование термического превращения мазута в присутствии регенерированного отработанного катализатора гидроочистки // Мир нефтепродуктов. 2023. № 2. P. 28–36. <https://doi.org/110.32758/2782-3040-2023-0-2-28-36>
16. Wang J., Wang S., Olayiwola A., Yang N., Liu B., Weigand J.J., Wenzel M., Du H. Recovering valuable

- metals from spent hydrodesulfurization catalyst via blank roasting and alkaline leaching // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 416. P. 125849.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125849>
17. *Chen R., Feng C., Tan J., Zhang C., Yuan S., Liu M., Hu H., Li Q., Hu J.* Stepwise separation and recovery of molybdenum, vanadium, and nickel from spent hydrogenation catalyst // *Hydrometallurgy*. 2022. V. 213. P. 105910.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105910>
 18. *Zhang D., Liu Y., Hu Q., Ke X., Yuan S., Liu S., Ji X., Hu J.* Sustainable recovery of nickel, molybdenum, and vanadium from spent hydroprocessing catalysts by an integrated selective route // *J. Clean. Prod.* 2020. V. 252. P. 119763.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119763>
 19. *Gomes N., Garjulli F., Botelho Junior A.B., Espinosa D.C.R., Baltazar M. dos P.G.* Recycling of spent catalysts from the petrochemical industry by hydrometallurgy to obtain high-purity nickel products for electroplating // *JOM*. 2024. V. 76. № 3. P. 1372–1382.
<https://doi.org/10.1007/s11837-023-06290-8>
 20. *Le M.N., Lee M.S.* A review on hydrometallurgical processes for the recovery of valuable metals from spent catalysts and life cycle analysis perspective // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2021. V. 42. № 5. P. 335–354.
<https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1726914>
 21. *Brito A., Arvelo R., Borges M.E., Garcia F.J.* Regeneration of a Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst // *Chem. Eng. Res. Des.* 2001. V. 79. № 1. P. 81–88.
<https://doi.org/10.1205/026387601528417>
 22. *Dufresne P., Valeri F., Abotteen D.S.* Continuous developments of catalyst off-site regeneration and presulfiding // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1996. V. 100. № C. P. 253–262.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80026-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80026-7)
 23. *Смирнов, В.К., Ирисова, К.Н., Талисман Е.Л.* Способ восстановления активности катализаторов гидрогенизационных процессов: Pat. RU2358805 USA. РФ, 2008.
 24. *Zhou J., Zhao J., Zhang J., Zhang T., Ye M., Zhongmin L.* Regeneration of catalysts deactivated by coke deposition: a review // *Chinese J. Catal.* 2020. V. 41. № 7. P. 1048–1061.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63552-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63552-5)
 25. *Abdullah H.A., Hauser A., Ali F.A., Al-Adwani A.* Optimal Conditions for Coke Extraction of Spent Catalyst by Accelerated Solvent Extraction Compared to Soxhlet // *Energy & Fuels*. 2006. V. 20. № 1. P. 320–323.
<https://doi.org/10.1021/ef0502271>
 26. *Shi X., Liu Q., Liu Z., Shi L., Han W., Li M., Zhang L., Nie H.* Coke removal from a deactivated industrial diesel hydrogenation catalyst by tetralin at 300–400°C // *Energy and Fuels*. 2019. V. 33. № 3. P. 2437–2444.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03983>
 27. *Jaddoa A.A., Bilalov T., Gumerov F., Gabitov F., Neindre B.* Regeneration of nickel-molybdenum catalysts DN-3531 and Criterion 514 used in kerosene and gas oil hydrotreating by supercritical carbon dioxide extraction // *Int. J. Anal. Mass Spectrom. Chromatogr.* 2015. V. 3. № 3. P. 37–46.
<http://dx.doi.org/10.4236/ijamsc.2015.33005>
 28. *Гайдамак С.Н.* Регенерация гетерогенных катализаторов озоном в среде сверхкритического диоксида углерода // Дис. ...к.х.н. МГУ, 2015. 130 с.
 29. *Pinard L., Batiot-Dupeyrat C.* Non-thermal plasma for catalyst regeneration: a review // *Catal. Today*. 2024. V. 426. P. 114372.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114372>
 30. *Furimsky E.* Potential for catalyzed coproduction of hydrogen during fluid coking of heavy petroleum feeds // *Energy and Fuels*. 2008. V. 22. № 1. P. 237–242.
<https://doi.org/10.1021/ef700550j>
 31. *Курганов В.М., Кушнер Б.Э., Агафонов А.В.* Паровоздушная регенерация катализаторов гидроочистки. Москва: ЦНИИТЭнефть, 1972. 73 с.
 32. *Jin X., Li M., Fu L., Wu C., Tian X., Wang P., Zhou Y., Zuo J.* A thorough observation of an ozonation catalyst under long-term practical operation: deactivation mechanism and regeneration // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 830. P. 154803.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154803>
 33. *Михайлова Н.Н., Гасан-заде Э.И., Шавишуква С.Ю., Ахметов А.Ф.* Вопросы дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии (из истории научных школ УГНТУ) // *НефтеГазоХимия*. 2022. V. 3. P. 66–68.
<https://doi.org/10.24412/2310-8266-2022-3-66-68>
 34. *Hutchings G.J., Hunter R., van Rensburg L.J.* Methanol and dimethyl ether conversion to hydrocarbons using tungsten trioxide/alumina as catalyst. A study of catalyst reactivation // *Appl. Catal.* 1988. V. 41. P. 253–259.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80396-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80396-6)
 35. *Dufresne P., Brahma N.* Off-site regeneration of hydroprocessing catalysts // *Bull. des Sociétés Chim. Belges*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995. V. 104. № 4–5. P. 339–346.
<https://doi.org/10.1002/bscb.19951040424>
 36. *Осипов, Л.Н., Гимбутас, А.А., Чаговец, А.Н., Виноградова, Н.Я., Карбаускас Г., Беднов Б.В.* Совершенствование газоз воздушной регенерации катализаторов гидроочистки вакуумного дистиллята // *Химия и технология топлив и масел*. 1995. Т. 5. С. 12–14. [*Osipov L.N., Gimbutas A.A., Chagovets A.N., Vinogradova N. Ya., Karbauskas G., Bednov B.V.* Improvement of gas-air regeneration of catalysts in hydrotreating vacuum distillate // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 1995. V. 31. P. 210–213].
<https://doi.org/10.1007/BF00727191>
 37. *Minh C. Le, Li C., Brown T.C.* Kinetics of coke combustion during temperature-programmed oxidation of de-

- activated cracking catalysts. 1997. V. 111. P. 383–390. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80178-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80178-4)
38. *Furimsky E., Nielsen M., Jurasek P.* Formation of nitrogen compounds from nitrogen-containing rings during oxidative regeneration of spent hydroprocessing catalysts // *Energy and Fuels*. 1995. V. 9. № 3. P. 439–447. <https://doi.org/10.1021/ef00051a008>
39. *Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E.* Regeneration // *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*. Elsevier, 2017. P. 141–220. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63881-6.00005-6>
40. *Osipov L.N., Gimbutas A.A., Chagovets A.N., Vinogradova N. Ya., Karbauskas G., Bednov B.V.* Improvement of gas-air regeneration of catalysts in hydrotreating vacuum distillate // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 1995. V. 31. № 5. P. 210–213. <https://doi.org/10.1007/BF00727191>
41. *Furimsky E., Siukola A., Turenne A.* Effect of temperature and O₂ concentration on N-containing emissions during oxidative regeneration of hydroprocessing catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. № 12. P. 4406–4411. <https://doi.org/10.1021/ie960003d>
42. *Yoshimura Y., Sato T., Shimada H., Matsubayashi N., Imamura M., Nishijima A., Yoshitomi S., Kameoka T., Yanase H.* Oxidative regeneration of spent molybdate and tungstate hydrotreating catalysts // *Energy and Fuels*. 1994. V. 8. № 2. P. 435–445. <https://doi.org/10.1021/ef00044a023>
43. *Harkin J.* Market research report. Global Market for Catalyst Regeneration, BCC Research Report CHM046B. Электрон. версия. URL: https://pc04.twirpx.net/2699/2699801_C20E42BD/harkin_john_global_markets_for_catalyst_regeneration_chm046b.pdf.
44. *Berrebi G., Dufresne P., Jacquier Y.* Recycling of spent hydroprocessing catalysts: EURECAT technology // *Environ. Prog.* 1993. V. 12. № 2. P. 97–100. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(94\)90032-9](https://doi.org/10.1016/0921-3449(94)90032-9)
45. *Eurecat* // *Appl. Catal. A Gen.* 1993. V. 104. № 2. P. N19–N20. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85109-3](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85109-3)
46. Catalyst regeneration services moving belt technology and OPTICAT PLUS® // офиц. сайт URL: <https://catalysts.evonik.com/en/Services/regeneration> (дата обращения 12.03.2024).
47. *Iwamoto R.* Regeneration of residue hydrodesulfurization catalyst // *J. Japan Pet. Inst.* 2013. V. 56. № 3. P. 109–121. <https://doi.org/10.1627/jpi.56.109>
48. *Neuman D.J.* Novel ebullated bed catalyst regeneration technology improves regenerated catalyst quality // *Energy Citations Database*. 1995. P. 1–20. Электрон. версия. <https://www.osti.gov/biblio/93363> (дата обращения 12.03.2024).
49. ООО «Первая регенерирующая компания» // офиц. сайт. URL: <https://prkgroup.ru/> (дата обращения 12.03.2024).
50. Установка регенерации катализатора с. 900 Гидрокрекинга // сайт. URL: https://pronpz.ru/neftepererabatyvayushchie-zavody/ufaneftehim.html#_900 (дата обращения 12.03.2024).
51. Компания КАТАХИМ // офиц. сайт. URL: <http://catachem.ru/page5.html> (дата обращения 12.03.2024).
52. РеоКат: мобильные решения для производственного сервиса // офиц. сайт. URL: <https://reocat.ru> (дата обращения 12.03.2024).
53. ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов». Услуги по регенерации катализаторов гидропроцессов // офиц. сайт. URL: <http://www.nzk.ru/продукция-и-услуги> (дата обращения 12.03.2024).
54. *Teixeira da Silva V.L.S., Frety R., Schmal M.* Activation and regeneration of a NiMo/Al₂O₃ hydrotreatment catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*. 1994. V. 33. № 7. P. 1692–1699. <https://doi.org/10.1021/ie00031a009>
55. *Yoshimura Y., Matsubayashi N., Yokokawa H., Sato T., Shimada H., Nishijima A.* Temperature-programmed oxidation of sulfided cobalt-molybdate/alumina catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. V. 30. № 6. P. 1092–1099. <https://doi.org/10.1021/ie00054a004>
56. *Okamoto Y., Hioka K., Arakawa K., Fujikawa T., Ebihara T., Kubota T.* Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co-Mo sulfide catalysts: local structure and intrinsic activity of the active sites // *J. Catal.* 2009. V. 268. № 1. P. 49–59. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.08.017>
57. *Miller J., Marshall C.L., Kropf A.* (Co)MoS₂/alumina hydrotreating catalysts: an EXAFS study of the chemisorption and partial oxidation with O₂ // *J. Catal.* 2001. V. 202. № 1. P. 89–99. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3273>
58. *Bergwerff J.A.* Spatially Resolved Spectroscopy on the Preparation of CoMo/Al₂O₃ Hydrodesulphurization Catalysts. PhD thesis. Utrecht University, 2007.
59. *Mazoyer P., Geantet C., Diehl F., Loridant S., Lacroix M.* Role of chelating agent on the oxidic state of hydrotreating catalysts // *Catal. Today*. 2008. V. 130. № 1. P. 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.013>
60. *Eijsbouts S.* Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1999. V. 127. P. 21–36. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80391-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80391-7)
61. *Gandubert A.D., Krebs E., Legens C., Costa D., Guillaume D., Raybaud P.* Optimal promoter edge decoration of CoMoS catalysts: a combined theoretical and experimen-

- tal study // *Catal. Today*. 2008. V. 130. № 1. P. 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.041>
62. Bouwens S.M.A.M., Vanzon F.B.M., Vandijk M.P., Vanderkraan A.M., Debeer V.H.J., Vanveen J.A.R., Koningsberger D.C. On the structural differences between alumina-supported CoMoS type I and alumina-, silica-, and carbon-supported CoMoS type II phases studied by XAFS, MES, and XPS // *J. Catal.* 1994. V. 146. № 2. P. 375–393. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1076>
 63. Eijbsbouts S. Hydrotreating catalysts // *Synthesis of Solid Catalysts*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. P. 301–328. <https://doi.org/10.1002/9783527626854.ch14>
 64. Topsøe H. The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2007. V. 322. № SUPPL. P. 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.002>
 65. Пинаева Л.Г., Климов О.В., Казаков М.О., Носков А.С. Развитие катализаторов гидропроцессов нефтепереработки // *Катализ в промышленности*. 2020. Т. 20. № 5. С. 391–406. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-5-391-406>
 66. Chen J., Mi J., Li K., Wang X., Garcia E.D., Cao Y., Jiang L., Oliviero L., Maugé F. Role of citric acid in preparing highly active CoMo/Al₂O₃ catalyst: from aqueous impregnation solution to active site formation // *Ind. Eng. Chem. Res. American Chemical Society*. 2017. V. 56. № 48. P. 14172–14181. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02877>
 67. Langerak P.-P. Reacting to diesel sulfur reductions reacting to diesel sulfur reductions. Technology for regenerating and reusing STARS® catalysts helps refiners cut costs // *Albemarle Catalyst Courier*. 2014. № 83. P. 22–24.
 68. Catalyst reactivation // *Albemarle Catalyst Courier*. 2011. 12–13 p.
 69. ReFRESH™ your Catalyst // сайт URL: https://www.digitalrefining.com/literature_1000931.pdf (дата обращения 12.03.2024).
 70. Olsen C., Watkins B., Jones D., Frampton G. Regenerating and reactivating type II catalysts // *Refinery Operations*. 2012. V. 3. № 6. P. 1–2.
 71. Street R.D., Seamans J.D., Gunter P.M. Improve ULSD investment return // *Hydrocarb. Eng.* 2003. V. 8. № 9. P. 25–32.
 72. Maximize the utilization of Impulse® Catalysts with Revival® // офиц. сайт. URL: <https://www.axens.net/solutions/catalysts-adsorbents-grading-supply/middle-distillates-naphtha-hydrotreating-catalysts> (дата обращения 14.03.2024).
 73. Martinez M. Excel rejuvenation restores regenerated HPC activity to near fresh // *Chem. Eng. World*. 2016. V. May. 2016. P. 28–29.
 74. EXCEL® Rejuvenation Technology // офиц. сайт. URL: <https://catalysts.evonik.com/en/Services/rejuvenation> (дата обращения 12.03.2024).
 75. Будуква С.В., Климов О.В., Носков А.С., Головачев В.А., Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Есипенко Р.В., Кубарев А.П., Храпов Д.В. Восстановление активности промышленной партии CoMo/Al₂O₃ катализатора глубокой гидроочистки // *Катализ в промышленности*. 2016. Т. 16. № 6. С. 33–41. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-6-33-41>
 76. Tyukilina P.M., Markova M.G., Kirillova E.V., Trusov O.A., Chernobrovin K.A., Boldinov V.A. Evaluation of the reactivation efficiency of hydrotreating catalysts // *World Pet. Prod.* 2023. V. 03. P. 35–42. <https://doi.org/10.32758/2782-3040-2023-0-3-35-42>
 77. Голубев, А.Б., Кургузов А. Повышение экономической эффективности нефтеперерабатывающих заводов в результате применения регенерации катализаторов гидропроцессов по технологии «вне реактора» // *Сфера. Нефть и газ*. 2023. Т. 5. С. 36–38. Электрон. версия. URL: https://xn-80aaigboe2bzaiqs7i.xn--plai/upload/articles/pdf/sphereoilandgas_2023-2_rndragmet.pdf (дата обращения 14.03.2024).
 78. Патент WO2001002091A1, МПК C10G45/08. Process for regenerating and rejuvenating additive containing catalysts: опубл. 29.06.2009 // Eijbsbouts S., Houtert F.W., Jansen M.A., Kamo T., Plantenga F.L.; заявитель Akzo Nobel N.V., Nippon Ketjen Co, Ltd // Google Patent. URL: <https://patents.google.com/patent/WO2001002092A1> (дата обращения 12.03.2024).
 79. Patent № 2009126319 USA, МПК B01J23/94. Hydroprocessing using rejuvenated supported hydroprocessing catalysts: опубл. 03.14.2009. McCarthy S.J., Bai C., Borghard W.G., Lewis W.E. заявитель ExxonMobil Research and Engineering Co. // Google Patent. URL: <https://patents.google.com/patent/US8128811B2> (дата обращения 12.03.2024).
 80. Patent № 11779908 USA, МПК B01J27/285. Method for rejuvenating a catalyst of a hydroprocessing and/or hydrocracking process: опубл. 10.12.2019. Devers E.; заявитель IFP Energies Nouvelles IFPEN // Google Patent. URL: <https://patents.google.com/patent/US11779908B2> (дата обращения 12.03.2024).
 81. Bui N.-Q., Geantet C., Berhault G. Maleic acid, an efficient additive for the activation of regenerated CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts // *J. Catal.* 2015. V. 330. P. 374–386. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.006>
 82. Zhang Y., Han W., Long X., Nie H. Redispersed effects of citric acid on CoMo/γ-Al₂O₃ hydrosulfurization catalysts // *Catalysis Communications*. 2016. V. 82. P. 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.04.012>

83. Budukva S.V., Klimov O.V., Pereyma V. Yu., Noskov A.S. Reactivation of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts with chelating agents // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. № 9. P. 1425–1432. <https://doi.org/10.1134/S1070427217090087>
84. Budukva S.V., Klimov O.V., Chesalov Yu.A., Prosvirin I.P., Larina T.V., Noskov A.S. Reactivation of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts by citric acid // Catal. Letters. 2018. V. 148. № 5. P. 1525–1534. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2365-9>
85. Budukva S.V., Klimov O.V., Uvarkina D.D., Chesalov Yu.A., Prosvirin I.P., Larina T.V., Noskov A.S. Effect of citric acid and triethylene glycol addition on the reactivation of CoMo/γ-Al₂O₃ hydrotreating catalysts // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.017>
86. Budukva S.V., Klimov O.V., Noskov A.S. A new method for reactivating the supported deep hydrotreatment CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts after oxidative regeneration // Catal. Ind. 2015. V. 7. № 3. P. 214–220. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030034>
87. Bui N.-Q., Geantet C., Berhault G. Activation of regenerated CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts by organic additives – the particular case of maleic acid // Appl. Catal. A Gen. 2019. V. 572. P. 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.01.006>
88. Leliveld B. REACT technology available for high-performance ultra-low sulfur diesel catalyst: Ketjenfine 767 // Albemarle Catalyst Courier. 2007. № 68. P. 11.
89. Fogassy G. Katalizátor management: regenerálás, reaktiválás, *ex-situ* szulfidálási technológiák: Презентация // Budapest University of Technology and Economics: офиц. сайт. 73 слайда URL: http://kkft.bme.hu/attachments/article/70/6%20Kataliz%C3%A1tor%20management%202022_03_25.pdf (дата обращения 14.03.2024).
90. Laveille P., Chaudhry I. A.-H., Riva A., Salameh A., Singaravel G., Dufresne P., Morin I. S., Berthod M. Maximizing utilization of reactivated and left-over catalysts in heavy gas oil hydrotreater: a case study of ADNOC refining // Oil Gas Sci. Technol. 2018. V. 73. P. 59. <https://doi.org/10.2516/ogst/2018053>

МЕТОДОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И АНАЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ АЛМАЗОПОДОБНОГО СТРОЕНИЯ (ОТ АДАМАНТАНОВ ДО ТЕТРАМАНТАНОВ) СОСТАВА C_{10} – C_{23} В НЕФТЯХ

© 2024 г. Г. Н. Гордадзе^{1,*}, М. В. Гируц¹, Г. А. Гаджиев¹

¹Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 16 ноября 2023 г.

После доработки 13 февраля 2024 г.

Принята к публикации 18 апреля 2024 г.

В работе представлена методология получения и анализа углеводородов алмазоподобного строения (от адамантанов до тетрамантанов) состава C_{10} – C_{23} из нефтей. Анализ включает в себя получение парафино-циклопарафиновой фракции из нефтей, концентрирование полициклических насыщенных углеводородов методом термодиффузионного разделения, каталитическую изомеризацию концентратов и последующий анализ как исходных фракций – протоадамантанов, так и продуктов изомеризации – адамантанов методом хромато-масс-спектрометрии. На примере нефтей различных месторождений продемонстрированы возможности предлагаемой методологии.

Ключевые слова: адамантаны, адамантаноиды, тетрамантаны, протоадамантаноиды, протоадамантаны, термолит, изомеризация

DOI: 10.31857/S0028242124010036, EDN: OJFTHT

Углеводороды (УВ) алмазоподобного строения – адамантаноиды и протоадамантаноиды – присутствуют в зрелых и незрелых нефтях, генерированных как в глинистых, так и в карбонатных толщах [1, 2]. Эти УВ были найдены и в органическом веществе кристаллического фундамента [4]. УВ ряда адамантана образуются в результате мягкого термолит высокомолекулярных предшественников нефти: керогена, бактерий, асфальтенов и смол органического вещества (ОВ) пород и нефтей [5–13]. Они образуются и в результате высокотемпературного крекинга высокомолекулярных алканов [12]. Аналогичные соединения формируются в результате термолит современных и древних ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев [10]. Однако справедливости ради надо отметить, что как в нефтях (особенно в нефтях морского генезиса), так и в продуктах термолит высокомолекулярных предшественников нефти в основном присутствуют предшественники адамантанов – протоадамантаны (УВ предположительно мостикового типа строения).

Известно, что алмазоподобные УВ широко применяются в различных отраслях промышленности.

Они обладают противовирусными и бактериостатическими свойствами [14–16]. Другая область применения производных адамантанов – получение полимерных материалов [17, 18], обладающих большой твердостью, термостойкостью, устойчивостью по отношению гидролиз, фотолит и т.д. Их используют в качестве термостойких синтетических масел, небольшие добавки (около 1%) нитрата адамантана к дизельному топливу позволяют повысить его цетановое число и т.д. [19].

Таким образом, получение УВ алмазоподобного строения и развитие методов их детектирования имеет большое прикладное значение. В настоящей работе представлены методология получения таких соединений из нефтей и высокомолекулярных предшественников нефти путем термолит и аналитические методы изучения их строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе [20] приведена шкала относительных концентраций (в %) различных адамантанов: адамантаны (100), диамантаны (50), триамантаны (15).

Что касается тетрамантанов, они или присутствуют в следовых количествах, или вообще отсутствуют в нефтях (наши исследования показали, что присутствуют в нефтях практически только прототетрамантаны).

Предварительно концентрировали полициклические углеводороды методом термодиффузии на колонке Мельпольдера с семью секциями. Длина колонки – 1 м, зазор между наружной горячей и внутренней холодной стенкой – 0.25 мм. Условия разделения следующие: температура наружной стенки – 130°C; температура внутренней стенки – 10°C; температурный градиент $T = 120^\circ\text{C}$; время разделения – 80 ч. Отбирали полициклические углеводороды из нижних секций колонки.

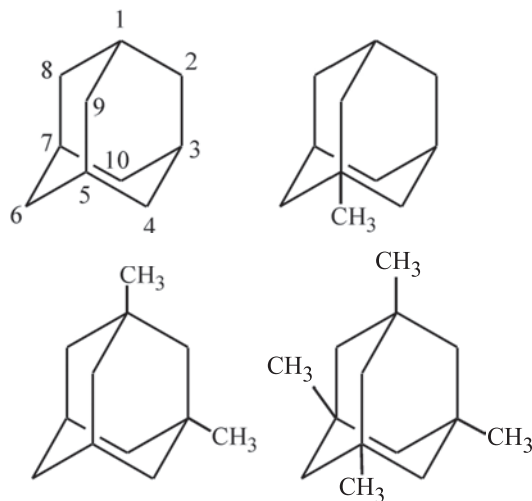
Изомеризацию полициклического концентрата проводили с бромистым алюминием при комнатной температуре в течение 5 ч, а с промышленным алюмосиликатом в соотношении 1 : 30 – в течение 6 ч при 330°C.

Анализ УВ осуществляли методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе Agilent 6890N/5975C (США) со следующими условиями: колонка HP-1MS 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм, начальная температура анализа 70°C, программирование температуры со скоростью подъема температуры 4°C/мин до 290°C. Газ-носитель – гелий. Режим работы масс-спектрометрического детектора: диапазон сканирования m/z 50–550, ионизация электронами (энергия ионизации 70 эВ), ускоряющее напряжение 3500 В, температура источника ионов 250°C. Идентификацию соединений проводили, используя соответствующие характеристические ионы (m/z 135, 136, 149, 163 и 177 для адамантанов с числом атомов С 10–14, m/z 187–201 для диамантанов с числом атомов С 4–16, m/z 239 и 240 для триамантанов с числом атомов С 18, 19 и m/z 291 и 292 для тетрамантанов с числом атомов С 22, 23).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

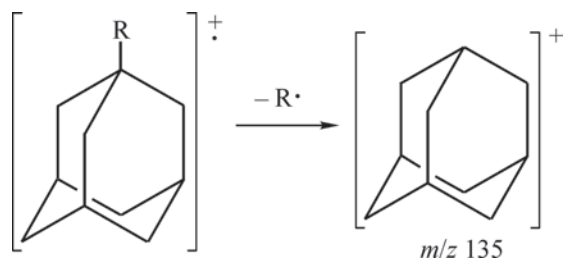
Одной из ключевых проблем детектирования УВ алмазоподобного строения методом ГХ-МС является наличие большого количества соединений других классов, в масс-спектрах которых присутствуют пики ионов, характеристичные для метил-, диметиладамантанов и протоадамантанов [13]. Поэтому разработка методов их детектирования требует тщательного изучения особенностей их фрагментации в условиях ионизации электронами (ИЭ).

Адамантаны – трициклодеканы $\text{C}_{10}\text{--C}_{14}$



Масс-спектры УВ каркасного строения, как правило, весьма характеристичны. Фрагментация адамантана в условиях ИЭ в силу высокой симметрии и устойчивости его молекулы напоминает распад ароматических УВ. Основной пик масс-спектра адамантана представляет собой молекулярный ион $\text{C}_{10}\text{H}_{16}^+$ (m/z 136).

Масс-спектры 1- и 2-монозамещенных алкиладамантанов характеризуются значительно меньшей по сравнению с масс-спектром адамантана интенсивностью молекулярного иона. Основные ионы в спектрах возникают в результате отщепления углеводородного радикала от молекулярного иона:



Образование адамантил-ионов (m/z 135) является характерной особенностью фрагментации всех 1- и 2-моноалкиладамантанов. Такая же закономерность наблюдается и для моноалкилзамещенных диамантанов, триамантанов и тетрамантанов [10, 22–24].

Характерные особенности в масс-спектрах ИЭ свойственны полиметилзамещенным адамантанам с различным положением метильных групп. УВ данного типа характеризуются высокой устойчивостью к электронному удару (полиметилзамещен-

ные алкиладамантаны термодинамически также наиболее устойчивы). Распад молекулярного иона ди-, три- и тетраметиладамантанов вначале происходит путем элиминирования одной метильной группы. Таким образом, в масс-спектрах этой группы алкиладамантанов максимальным по интенсивности пиком является не адамантил-ион ($m/z = 135$), а его гомологи ($m/z = 135 + n \cdot 14$, где $n = 1-3$). Вероятность же образования адамантил-иона ($m/z = 135$) здесь невелика (1.0–1.5%) и мало меняется с увеличением числа метильных групп в молекуле. Для алкиладамантанов, содержащих несколько одинаковых алкильных групп, отличных от метильных, преобладающим направлением распада является элиминирование одной из этих боковых цепей (обычно наибольшей).

В настоящее время для анализа УВ ряда адамантана C_{10} – C_{14} в нефтях применяют метод хромато-масс-спектрометрии с использованием характеристических ионов m/z 135, 136, 149, 163 и 177. Типичная масс-хроматограмма адамантанов C_{10} – C_{14} представлена на рис. 1. Индексы удерживания и температуры кипения адамантанов C_{10} – C_{14} представлены в табл. 1 (см. ниже). Однако на масс-хроматограммах с характеристическими ионами m/z 135, 149 и 163 наряду с адамантанами C_{11} , C_{12} и C_{13} , кроме протоадамантанов, перед моно-, ди- и триметиладамантанами элюируются и ароматические УВ C_{10} , C_{11} и C_{12} соответственно (рис. 1). Очевидно, что ионы с m/z 135, 149 и 163 являются изотопными ионами молекулярных ионов 134, 148 и 162 моноароматических УВ C_{10} , C_{11} и C_{12} соответственно [13]. Известно, что интенсивность изотопных ионов для УВ значительно меньше, чем молекулярных ионов; а для ароматических УВ интенсивность молекулярных ионов значительно выше, чем для насыщенных УВ. Однако относительное содержание ароматических УВ настолько велико по сравнению с относительным содержанием адамантанов и протоадамантанов, что даже небольшая интенсивность изотопных ионов для них является сопоставимой величиной интенсивности характеристических ионов для адамантанов.

На рис. 2 представлена хроматограмма по характеристичным для адамантанов C_{10} – C_{13} -ионов, полученная для нефти морского генезиса до и после изомеризации над бромистым алюминием. Нетрудно заметить, что в исходной нефти (рис. 2а) на масс-хроматограммах наряду с адамантанами присутствуют дополнительные пики, принадлежащие ароматическим УВ и протоадамантанам, а после

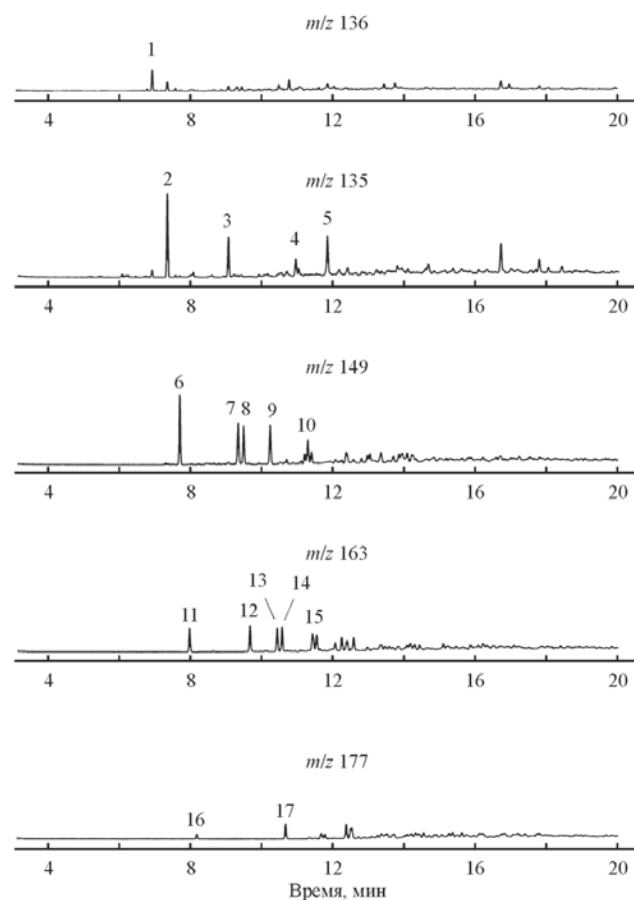
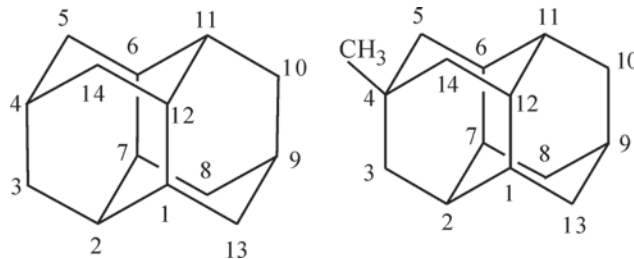


Рис. 1. Типичная масс-хроматограмма адамантанов C_{10} – C_{14} на примере нефти месторождения Курганное, скв. 366. Расшифровка пиков: 1 – А; 2 – 1-МА; 3 – 2-МА; 4 – 1-ЭА; 5 – 2-ЭА; 6 – 1,3-ДМА; 7 – 1,4-МА-цис; 8 – 1,4-ДМА-транс; 9 – 1,2-ДМА; 10 – 1-Э-3-МА; 11 – 1,3,5-ТМА; 12 – 1,3,6-ТМА; 13 – 1,3,4-ТМА-цис; 14 – 1,3,4-ТМА-транс; 15 – 1-Э-3,5-ДМА; 16 – 1,3,5,7-тетраМА; 17 – 1,2,5,7-тетраМА. Обозначения: А – адамантан, М – метил, Э – этил, Д – ди, Т – три.

воздействия бромистого алюминия протоадамантаны изомеризуются в адамантаны, а ароматические УВ образуют комплекс с бромистым алюминием. На масс-хроматограмме (рис. 2б) присутствуют только адамантаны C_{10} – C_{13} .

Диамантаны – пентациклотетрадеканы C_{14} – C_{16}



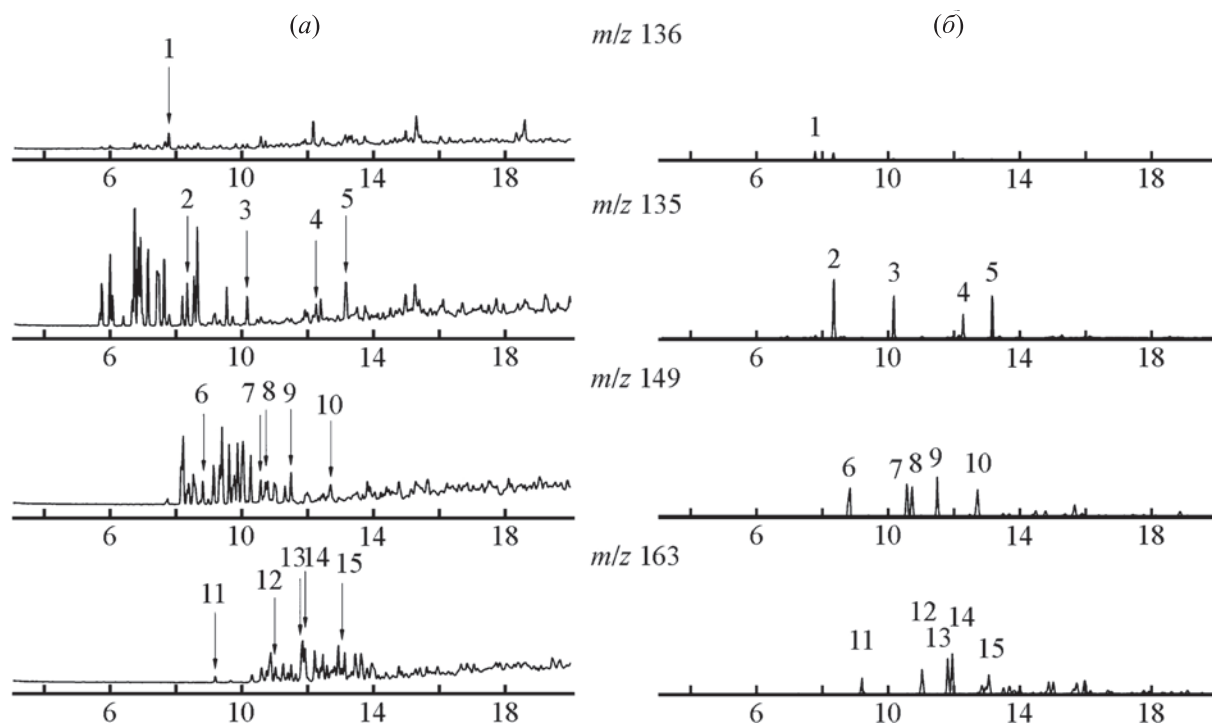
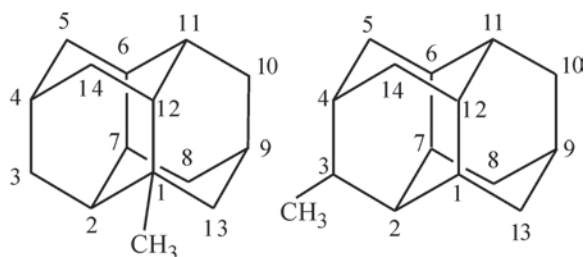
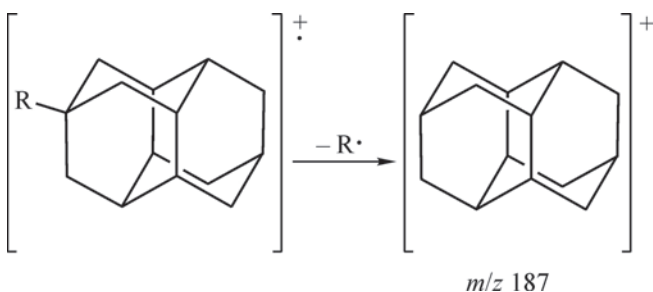


Рис. 2. Масс-хроматограммы адамантанов C_{11} – C_{13} исходной ПЦП фракции (а) и после изомеризации над бромистым алюминием (б) нефти на примере нефти месторождения Салымское, скв. 49, 2820–2830 м, баженовская свита, пласт Ю₀. Расшифровка пиков приведена на рис. 1.



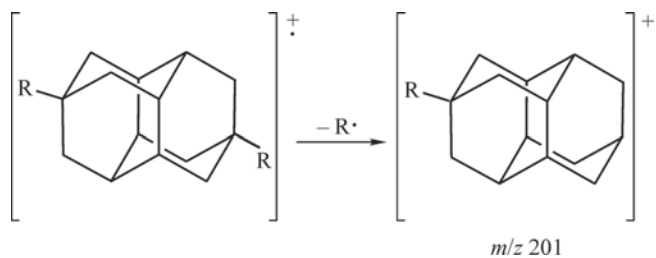
В масс-спектре ИЭ молекулы диаманта молекулярный пик с m/z 188 является не только максимальным, но и в три раза больше любого другого осколочного иона, что еще раз подчеркивает высокую стабильность соединения. Масс-спектр монозамещенных диамантанов дает характеристический ион m/z 187:



В масс-спектрах ИЭ моноалкилзамещенных диамантанов, аналогично моноалкилзамещенным

адамантанам, всегда присутствует ион с m/z 188, образующийся в результате перегруппировочного процесса. Его интенсивность сопоставима с интенсивностью молекулярного иона.

Распад молекулярного иона ди-, и, очевидно, полиалкилзамещенных диамантанов вначале, аналогично адамантанам, происходит путем элиминирования одной алкильной группы. Т.е. в масс-спектрах диметилдиамантанов максимальным по интенсивности пиком (характеристическим) в масс-спектре будет ион с $m/z = 201$, а у полиалкилзамещенных – m/z $187 + n14$, где n соответствует числу алкильных групп.



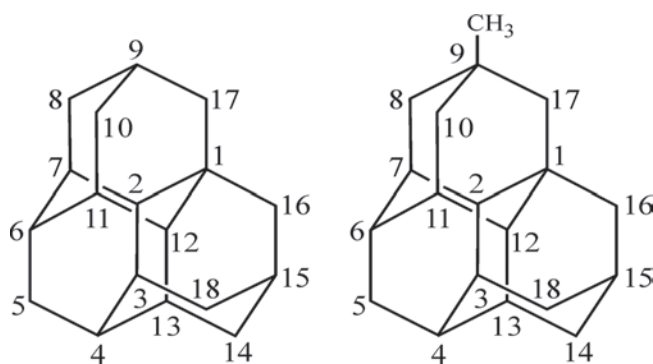
По аналогии с адамантанами, на масс-хроматограммах по характеристичным для диамантанов ионам m/z 187, 188, 201 нефти, преимущественно морского генезиса, также присутствуют пики неди-

Таблица 1. Температуры кипения и индексы удерживания адамантаноидов

Углеводород	Число атомов С	Расчетная $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Индекс удерживания на НР-5
Адамантаны $\text{C}_{10}\text{--C}_{14}$			
Адамантан	10	190	1072
1-Метиладамантан	11	194	1093
1,3-Диметиладамантан	12	197	1109
1,3,5-Триметиладамантан	13	199	1121
1,3,5,7-Тетраметиладамантан	14	201	1130
2-Метиладамантан	12	207	1152
1,4-Диметиладамантан, <i>цис</i>	12	210	1165
1,4-Диметиладамантан, <i>транс</i>	12	211	1170
1,3,6-Триметиладамантан	13	212	1180
1,2-Диметиладамантан	12	216	1195
1,3,4-Триметиладамантан, <i>цис</i>	13	217	1205
1,3,4-Триметиладамантан, <i>транс</i>	13	218	1210
1,2,5,7-Тетраметиладамантан	14	219	1216
1-Этиладамантан	12	221	1220
1-Этил-3-метиладамантан	13	223	1233
1-Этил-3,5-диметиладамантан	14	225	1238
2-Этиладамантан	12	227	1248
Диамантаны $\text{C}_{14}\text{--C}_{16}$			
Диамантан	14	272	1503
4-Метилдиамантан	15	274	1516
4,9-Диметилдиамантан	16	276	1528
1-Метилдиамантан	15	280	1555
1,4-+2,4-Диметилдиамантаны	16	281	1558
4,8-Диметилдиамантан	16	282	1563
3-Метилдиамантан	15	285	1581
3,4-Диметилдиамантан	16	286	1592
Триамантаны $\text{C}_{18}\text{--C}_{20}$			
Триамантан	18	333	1910
9-Метилтриамантан	19	334	1915
Тетрамантаны $\text{C}_{22}\text{--C}_{23}$			
Метилтетрамантан	23	381	2287
<i>изо</i> -Тетрамантан	22	382	2293
<i>анти</i> -Тетрамантан	22	391	2365
<i>скью</i> -Тетрамантан	22	398	2431

амантановых углеводородов. Типичная масс-хроматограмма диамтанов $\text{C}_{14}\text{--C}_{16}$ представлена на рис. 3. Как и в случае с протоадамантами, эти пики принадлежат протоадамантовым УВ и в результате изомеризации с бромистым алюминием и алюмосиликатом изомеризуются в УВ ряда диамтанана. Это подтверждает сравнение хроматограмм по характеристичным ионам диамтананов $\text{C}_{14}\text{--C}_{16}$, полученных до и после изомеризации над бромистым алюминием. Нетрудно заметить, что присутствующие на масс-хроматограммах наряду с диамтананами $\text{C}_{14}\text{--C}_{16}$ дополнительные пики с теми же характеристическими ионами (рис. 4а) исчезают после каталитических превращений с бромистым алюминием (рис. 4б).

Триамантаны – октадеканы $\text{C}_{18}\text{--C}_{19}$



По аналогии с рассмотренными выше УВ алмазоподобного строения, характеристическим ионом

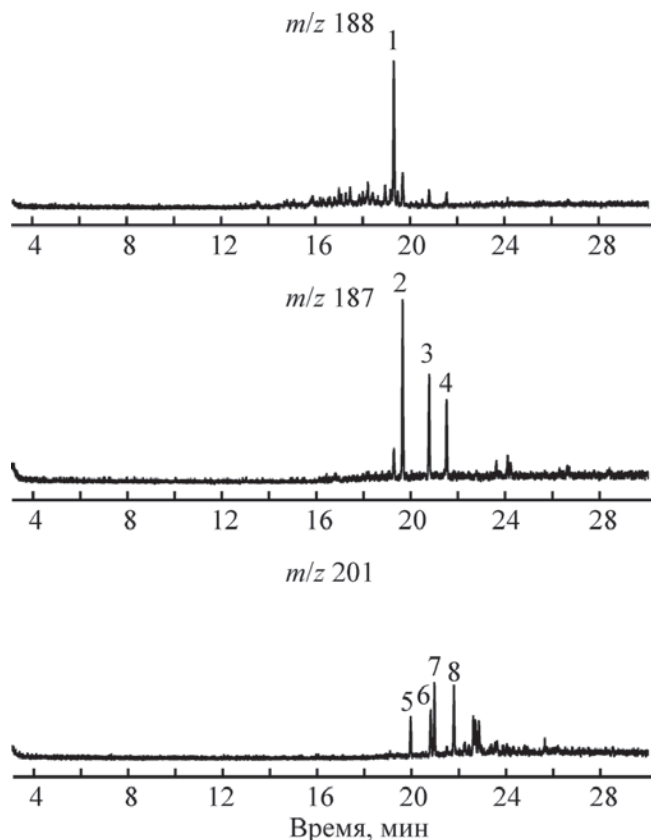


Рис. 3. Масс-хроматограмма диамантов C_{14} – C_{16} на примере нефти месторождения Курганное, скв. 366. Расшифровка пиков: 1 – Д; 2 – 4-МД; 5 – 4,9-ДМД; 3 – 1МДМ; 6 – 1,4+2,40ДМД; 7 – 4,8-ДМД; 4 – 3-МД; 8 – 3,4-ДМД.

в спектре триамантана должен быть молекулярный с m/z 240, а для моноалкилзамещенных триамантанов – с m/z 239. Одновременно, также как и в случае моноалкиладамантанов и моноалкилдиамантанов, в спектрах моноалкилзамещенных триамантанов присутствует перегруппировочный ион с m/z 240.

Что касается триамантанов, то на масс-хроматограммах с m/z 240 и 239 многих исследованных нами нефтей разного генотипа [21], кроме триамантанов в чистом виде, в значительном количестве всегда присутствуют посторонние пики. Среди них на масс-хроматограмме с m/z 240 нетрудно идентифицировать n - $C_{17}H_{36}$ (мол. масса которого – 240, совпадает с мол. массой триамантана), а на масс-хроматограмме с m/z 239 – гомологический ряд n -алканов выше C_{17} . Кроме того, на масс-хроматограмме исходной фракции наблюдается довольно большое количество других пиков; по аналогии с адамантанами и диамантанами, они, скорее всего, принадлежат прототриамантановым УВ (рис. 5). Поскольку в литературе отсутствуют данные по ин-

дексам удерживания триамантанов, все вышесказанное сильно затрудняет корректную идентификацию триамантанов в сырых нефтях и конденсатах.

В то же время на масс-хроматограммах с характеристическими ионами триамантанов (m/z 240 и 239) у всех нефтей разного генотипа, кроме прототриамантанов, присутствует гомологический ряд n -алканов, начиная с n - $C_{17}H_{38}$. Интересно отметить, что молекулярная масса триамантана 240 совпадает с молекулярной массой n - $C_{17}H_{38}$, а любой n -алкан с числом углерода в молекуле 19 и более имеет осколочный ион с m/z 239, являющийся характеристическим для моноалкилзамещенных триамантанов.

В этой связи для анализа триамантана и 9-метилтриамантана сначала деароматизированную фракцию нефти, выкипающую выше $300^{\circ}C$, необходимо подвергнуть термодиффузионному разделению с целью получения концентрата полициклических углеводородов (рис. 6), которые концентрируются в нижних секциях ТДФ-колонки.

Термодиффузионное разделение проводится на колонке Мельпольдера при следующих условиях: температура наружной стенки – $140^{\circ}C$; температура внутренней стенки – $20^{\circ}C$; температурный градиент $\Delta T = 120^{\circ}C$; время разделения – 80 ч.

Затем проводятся каталитические превращения нижних ТДФ-секций колонки с алюмосиликатным катализатором при $330^{\circ}C$ или с бромистым алюминием при комнатной температуре в течение 5 ч с последующим анализом методом ХМС, используя характеристические ионы с m/z 239, 240.

В случае наличия большого относительно содержания n -алканов в нефтях необходима предварительная карбамидная депарафинизация ПЦП-фракции, выкипающей выше $300^{\circ}C$. В качестве примера на рис. 6а и 7а соответственно представлены масс-хроматограммы с m/z 239 и 240 недепарафинизированной и депарафинизированной парафино-циклопарафиновых фракций нефти месторождения Курганное, скв. 366, 2052–2054 м, возраст K_1 , выкипающей выше $300^{\circ}C$.

Как видно из масс-хроматограмм термодиффузионных фракций, произошло разделение углеводородов. В частности, как и следовало ожидать, в нижних секциях колонки (рис. 6б и 7б), концентрируются полициклические углеводороды (36–42 мин на масс-хроматограммах), среди которых должны были находиться триамантан и 9-метилтриамантан. Кроме того, из рис. 7б видно, что в нижних секциях колонки отсутствуют n -алканы, которые, как и ожидалось, поднялись при термодиффузии наверх ТДФ-колонки.

Для подтверждения того, что группа пиков на масс-хроматограммах (рис. 6 и 7) является прототриамантами, проводится изомеризация нижних термодиффузионных фракций с бромистым алюминием при комнатной температуре и с алюмосиликатом при 330°C. На рис. 8 видно, что после изомеризации как с бромистым алюминием, так и с алюмосиликатом, исчезает «горб», содержащий многочисленные неразделенные полициклические углеводороды с теми же характеристическими ионами, что и триамтанты, и остаются пики триамтанта и 9-метилтриамтанта.

Необходимо отметить, что как для депарафинизованных, так и для недепарафинизованных фракций после термодиффузионного разделения были получены близкие результаты по относительному распределению триамтанта и метилтриамтан-

тана. Индексы удерживания триамтанов на силиконовой фазе НР-5 приведены в табл. 1.

Тетрамантаны

В отличие от адамантана, диамтанта и триамтанта, незамещенный тетрамантан имеет 3 структурных изомера – *изо*- (I), *анти*- (II) и *скаю*-тетрамантаны (III):

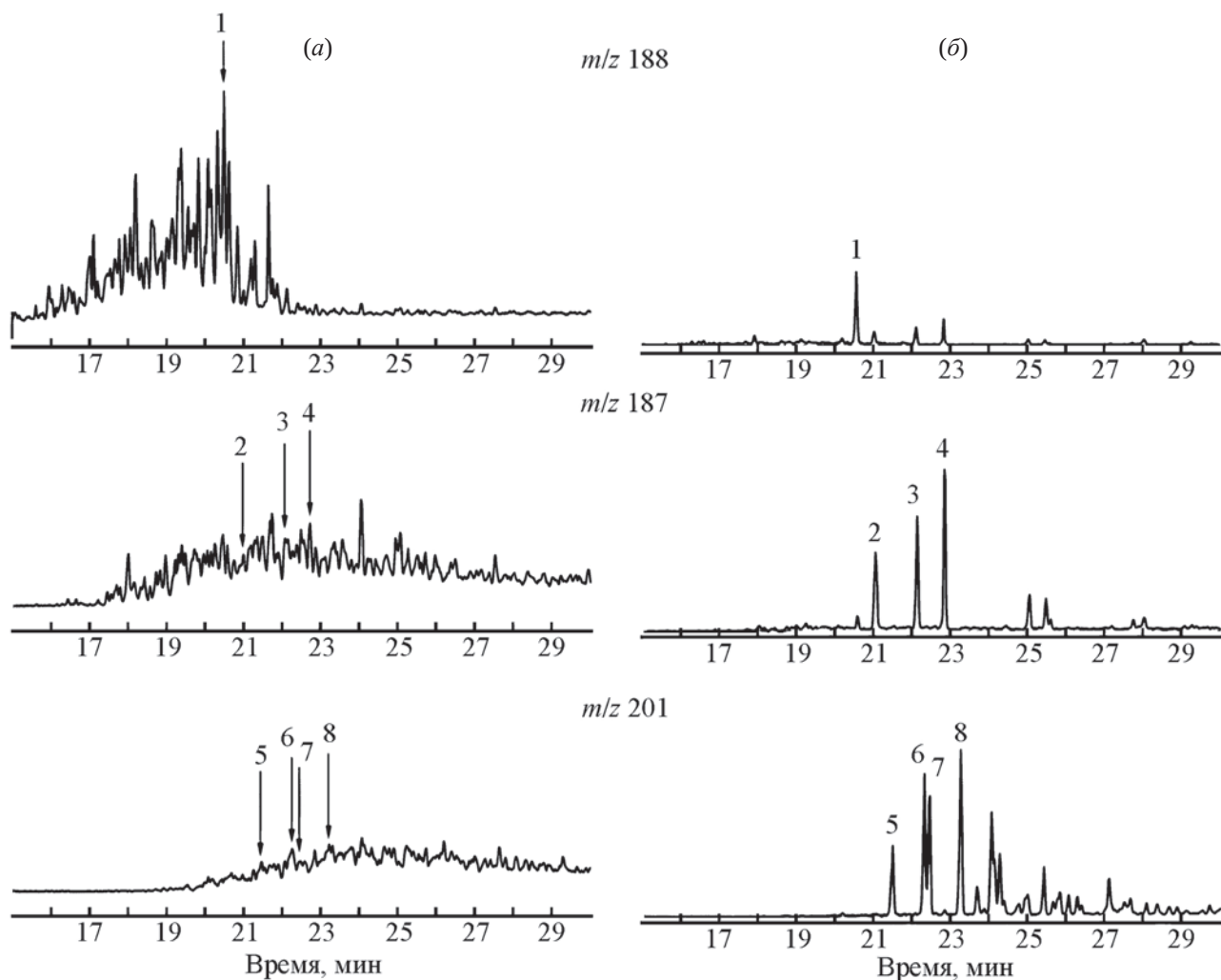
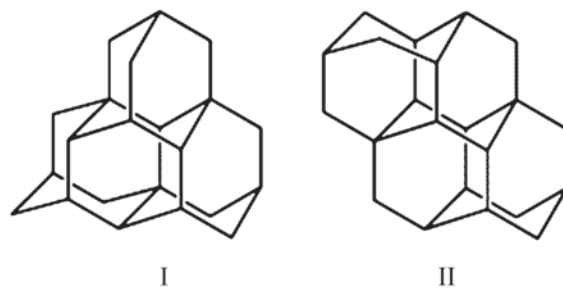
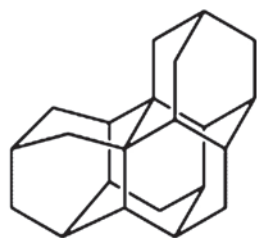


Рис. 4. Масс-хроматограммы диамтанов C_{14} – C_{16} исходной ПЦП фракции (а) и после изомеризации над бромистым алюминием (б) нефти Салымского месторождения, скв. 49, 2820–2830 м, баженовская свита, пласт Ю₀. Расшифровка пиков приведена на рис. 3.



III

Как показали наши исследования, в отличие от триамантанов, по масс-хроматограммам которых среди множества пиков с характеристическими ионами m/z 239 и 240 возможно определить триамантан и 9-метилтриамантан [21], по масс-хроматограммам с характеристическими ионами тетрамантанов m/z 291 и 292 идентифицировать тетрамантаны невозможно, поскольку на этих масс-хроматограммах наблюдается большой нефтеный «горб», содержащий огромное количество неразделенных полициклических углеводородов (рис. 9) [25].

Как было отмечено выше, в отличие от адамантана, диамантана и триамантана, незамещенный тетрамантан имеет 3 структурных изомера: *изо*-,

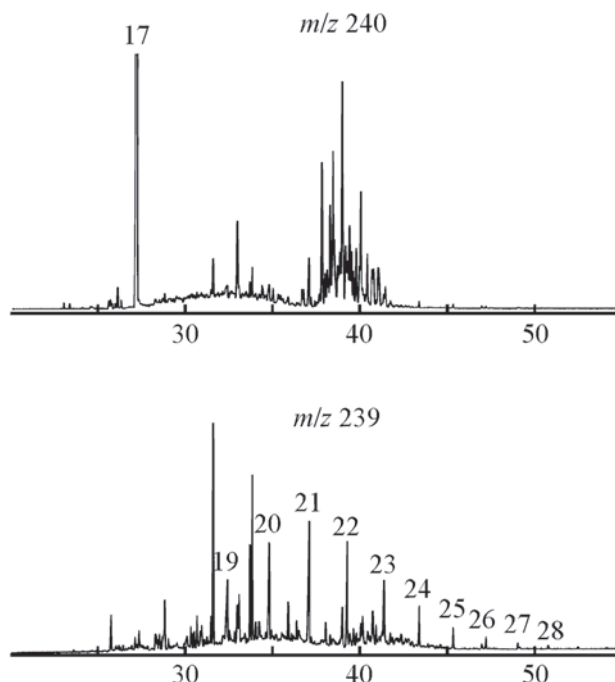


Рис. 5. Типичная масс-хроматограмма по ионам m/z 240 и 239 на примере нефти месторождения Курганное, скв. 366, 2052–2054 м, возраст K_1 . Цифрами отмечено количество атомов углерода в *n*-алкане.

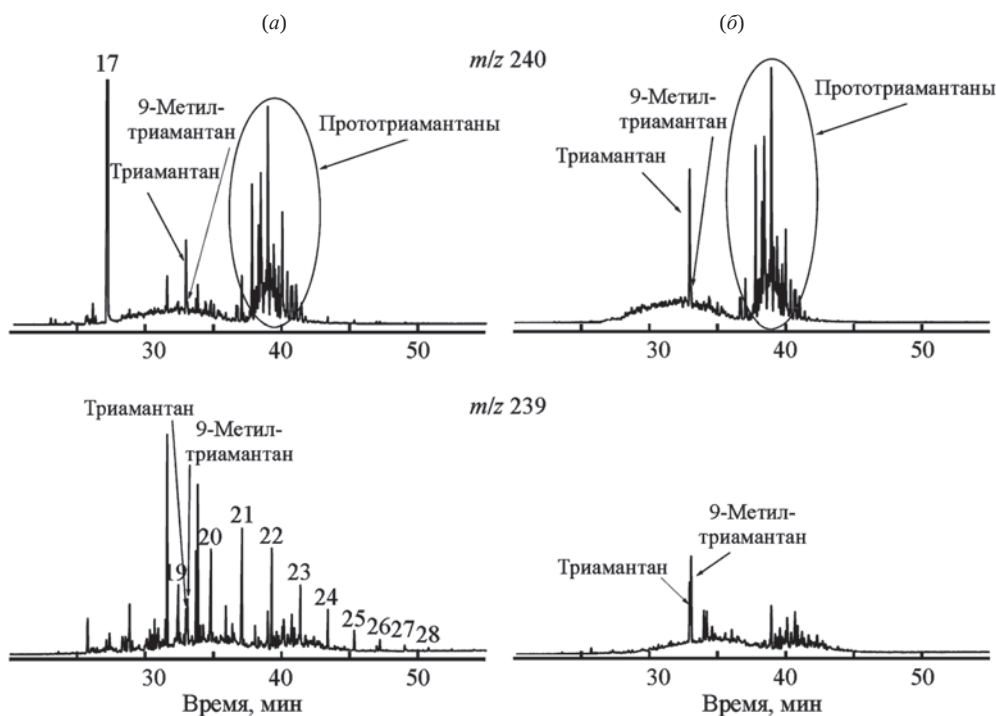


Рис. 6. Масс-хроматограммы по ионам m/z 240 и 239: (а) – исходной недепарафинизированной ПЦП-фракции, выкипающей выше 300°C , на примере нефти месторождения Курганное, скв. 336; (б) – той же фракции после термодиффузионного разделения (нижняя секция ТДФ-колонки). Цифры над пиками соответствуют числу атомов углерода в *n*-алкане.

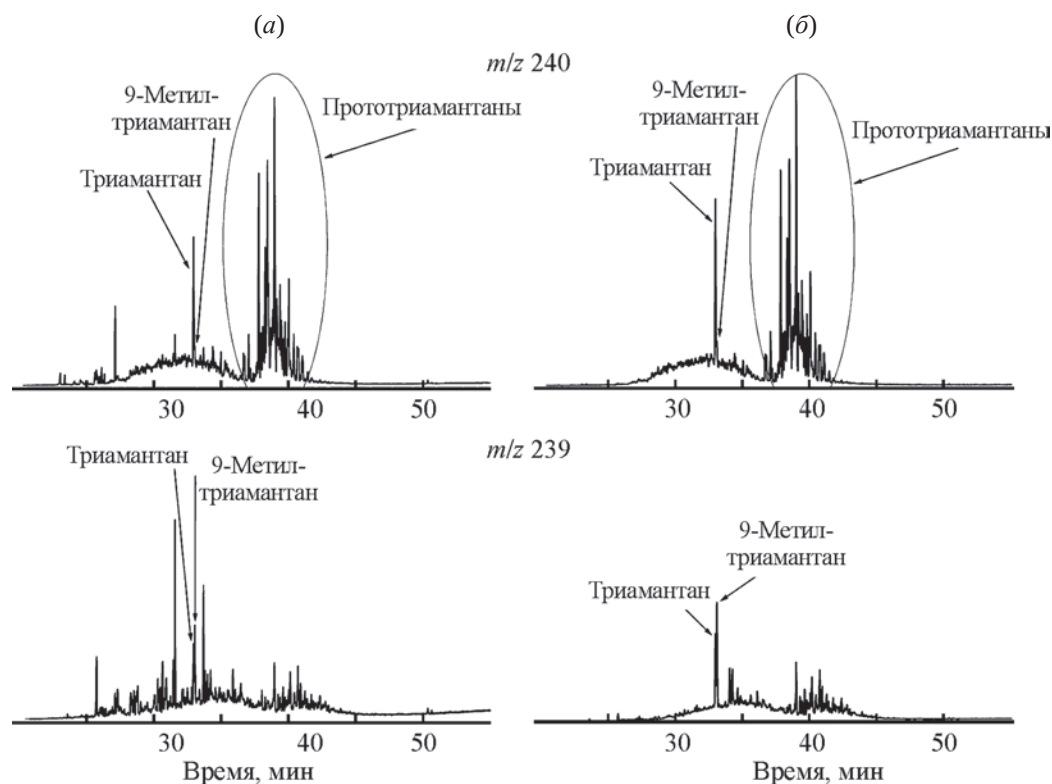


Рис. 7. Масс-хроматограммы по ионам m/z 240 и 239: (а) – исходной депарафинизированной ПЦП-фракции, выкипающей выше 300°C , на примере нефти месторождения Курганное, скв. 336; (б) – той же фракции после термодиффузионного разделения (нижние секции ТДФ-колонки).

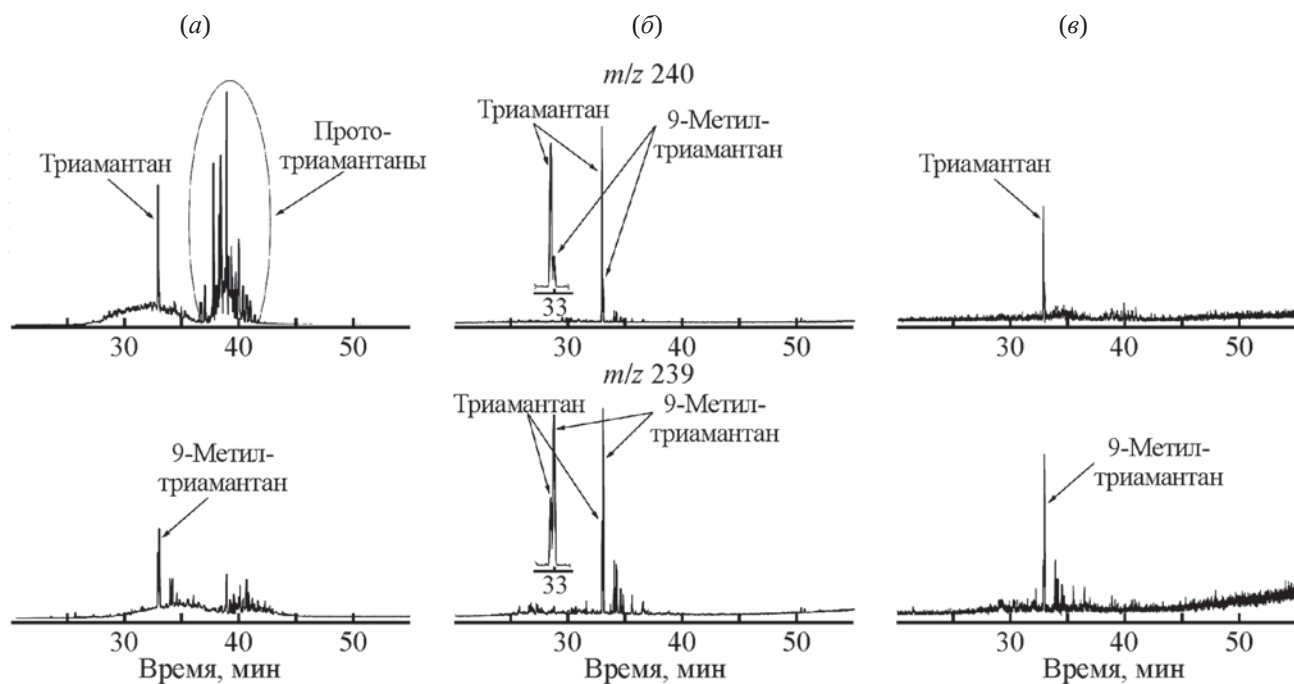


Рис. 8. Масс-хроматограммы по ионам m/z 240 и 239: (а) – термодиффузионной фракции, выкипающей выше 300°C (нижняя секция), нефти месторождения Курганное, скв. 336; (б) – той же фракции после каталитических превращений с бромистым алюминием при комнатной температуре; (в) – с алюмосиликатом при 300°C .

анти- и *скью*-тетрамантаны. Это обстоятельство еще больше осложняет возможность идентификации тетрамантанов.

Поэтому с целью идентификации всех трех структурных изомеров тетрамантана в нефтях и определения их индексов удерживания мы, как и в случае триамтанов, провели изомеризацию полициклических углеводородов с алюмосиликатом.

На примере нефти месторождения Курганное, скв. 336, нетрудно заметить сходство масс-хроматограмм с m/z 291 и 292 исходной насыщенной фракции и фракции, отобранной с нижней секции термодиффузионной колонки (рис. 10а). Как показали наши исследования [25, 26], аналогично протоадамтанам, протодиамтанам и прототриамтанам, все пики на масс-хроматограммах с m/z 291 и 292, в том числе и углеводороды, находящиеся в «горбе», являются прототетрамантанами. Такой вывод подтверждается тем, что после изомеризации с алюмосиликатным катализатором при 370°C все эти углеводороды изомеризуются в тетрамантаны: на масс-хроматограммах с m/z 291 и 291 остаются только пики тетрамантанов, относящиеся к *изо*-, *анти*- и *скью*-тетрамантанам, и метилтетрамантана (рис. 10б).

На масс-хроматограммах видно, что, как и следовало ожидать, для всех структурных изомеров тетрамантанов молекулярный ион с m/z 292 является максимальным (более чем в два раза больше, чем ион с m/z 291), а для метилтетрамантана интенсивность характеристического иона с m/z 291 значительно больше, чем для иона с m/z 292. Следовательно, не вызывает никакого сомнения принадлежность пиков на масс-хроматограммах с m/z 291 и 292 к метилтетрамантану (положение метильного радикала пока не установлено) и трем изомерам тетрамантана.

Следует отметить, что порядок элюирования незамещенных тетрамантанов до наших исследований не был точно установлен. Лишь предполагалось, что сначала должен элюироваться *изо*-тетрамантан, а вторым – *анти*-, т.к. последний легче образуется при синтезе.

Известно, что, чем больше четвертичных атомов углерода в молекуле углеводорода при прочих равных условиях, тем ниже его температура кипения. Нетрудно заметить, что *изо*-тетрамантан имеет 3 четвертичных атома, тогда как в *анти*- и *скью*-тетрамантанах их по 2 (рис. 11), т.е. меньшую температуру кипения должен иметь *изо*-тетрамантан.

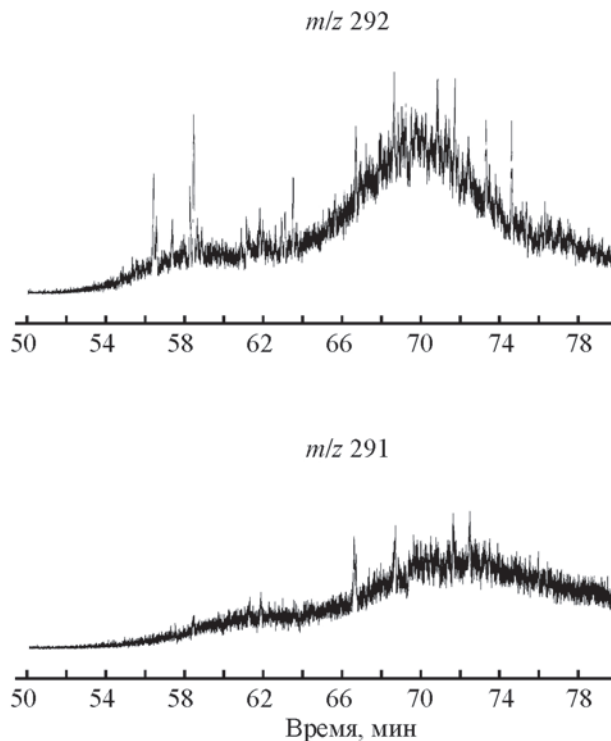


Рис. 9. Типичная масс-хроматограмма с m/z 292 и 291 на примере нефти месторождения Курганное, скв. 336.

Кроме того, рассматривая молекулы тетрамантанов, нетрудно заметить, что *изо*- и *анти*-тетрамантаны не имеют скошенных бутановых взаимодействий, в отличие от *скью*-изомера, где их 4. Известно, что, по правилу Ауверса–Скита, чем больше скошенных взаимодействий, тем меньше термодинамическая устойчивость углеводорода (т.е. меньше его относительная концентрация в равновесии) и тем выше его температура кипения. Таким изомером среди тетрамантанов является *скью*-тетрамантан.

Таким образом, порядок выхода тетрамантанов будет следующий: *изо*-, *анти*- и *скью*-. В табл. 1 представлены индексы удерживания тетрамантанов на фенилметилполисилоксановой фазе НР-5.

Особенности порядка элюирования, температур кипения и относительной термодинамической устойчивости углеводородов алмазоподобного строения C_{10} – C_{23} . В табл. приведены температуры кипения и индексы удерживания на неподвижной фазе НР-5 адамантаноидов состава C_{10} – C_{23} .

Интересно отметить, что метилтетрамантан (C_{23}) элюирует раньше термодинамически наиболее устойчивого изомера тетрамантанов (C_{22}) –

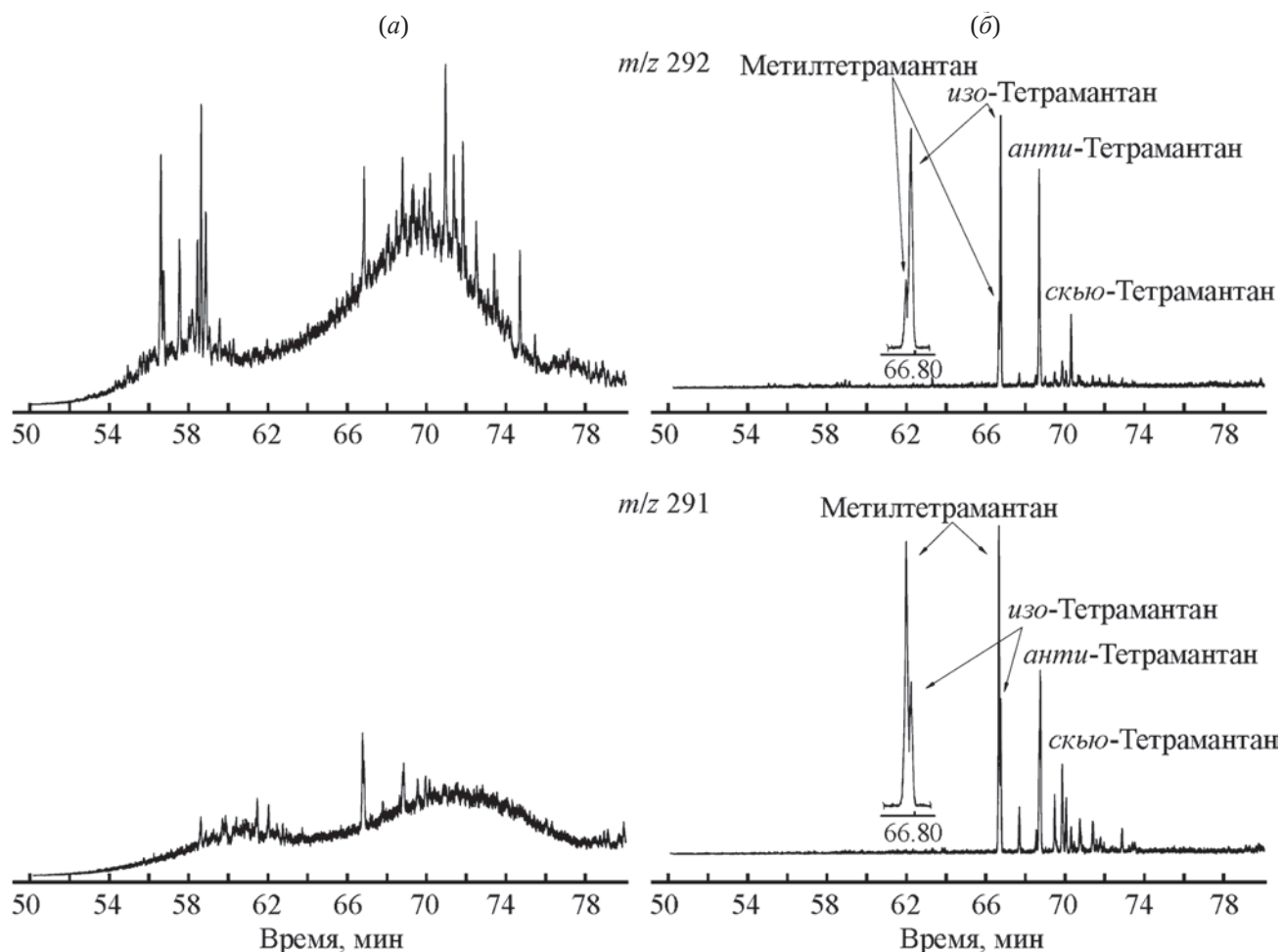


Рис. 10. Масс-хроматограммы с m/z 292 и 291: (а) – фракции нефти месторождения Курганное, скв. 336, выкипающей выше 300°C , после термодиффузионного разделения (нижние секции термодиффузионной колонки); (б) – то же после каталитических превращений с алюмосиликатом при 370°C .

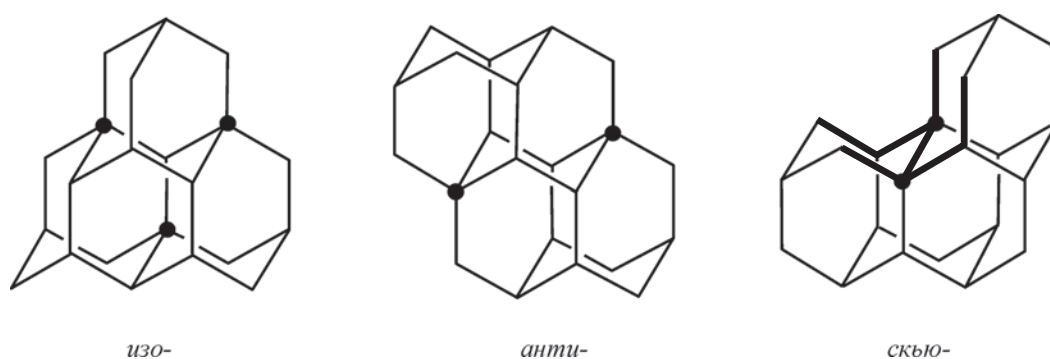


Рис. 11. Структуры тетрамантанов: точками указаны четвертичные углеродные атомы, жирным выделены углерод-углеродные связи, участвующие в скошенных бутановых взаимодействиях.

изо-тетрамантана. Объяснение этому, возможно, заключается в следующем. При сопоставлении индексов удерживания с термодинамически наиболее устойчивым изомером (метильный радикал нахо-

дится в голове моста), нетрудно заметить, что индексы удерживания в парах адамантан и 1-метил-адамантан (индекс удерживания 1072, 1093 – $\Delta 21$), диамантан и 4-метилдиамантан (индекс удержи-

вания 1503, 1516 – Δ13) и триамантан и 9-метилтриамантан (индекс удерживания 1910, 1915 – Δ5) видно, что последовательно уменьшается от 21 до 5 (табл. 1). Поэтому очевидно, что из-за особенностей структуры в паре термодинамически наиболее устойчивого изомера *изо*-тетрамантан (C_{22}), индекс удерживания 2293, и метилтетрамантан (C_{23}), индекс удерживания 2287, последний элюирует раньше незамещенного гомолога (разница в индексах удерживания составляет 6). Можно предположить, что метилтетрамантан, элюирующий перед термодинамически наиболее устойчивым изомером *изо*-тетрамантаном, также является термодинамически наиболее устойчивым изомером среди метилзамещенных тетрамантанов. Среди трех структурных изомеров тетрамантана, как и следовало ожидать, термодинамически наименее устойчивый *скью*-тетрамантан элюирует позже других изомеров – *изо*- и *анти*-тетрамантанов.

Необходимо отметить, что представленная методология применима не только для нефтей, но и для высокомолекулярных предшественников нефти: керогена, бактерии, асфальтенов, смол, поскольку в результате термоллиза высокомолекулярных предшественников нефти также образуются протоадамantanы, а при термокатализе – углеводороды ряда адамантана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для получения чистых адамантанов (углеводородов алмазоподобного строения) из протоадамantanов (предшественников адамантанов) нефтей, для получения чистых адамантанов и диамантанов (без протоадамantanов и протодиамantanов) из нефти предварительно необходимо получить фракцию 190–320°C, методом адсорбционной хроматографии на силикагеле отделить ароматические углеводороды и затем изомеризовать парафино-циклопарафиновую фракцию в адамантан и диамантан при комнатной температуре с бромистым алюминием, а при повышенной температуре (330°C) – с алюмосиликатом.

- Для получения чистых триамантанов (без прототриамantanов) из нефти предварительно необходимо получить фракцию 310–360°C, путем комплексообразования на мочеvine, или методом термодиффузии отделить *n*-алканы и затем изомеризовать в триамантан при повышенной температуре (330°C) – с алюмосиликатом.

- Для получения чистых тетрамантанов (без прототетрамантанов) из нефти предварительно не-

обходимо получить фракцию выше 360°C, отделить ароматические углеводороды методом адсорбционной хроматографии на силикагеле и затем парафино-циклопарафиновую фракцию изомеризовать в тетрамантан при 370°C с алюмосиликатом.

Исходные фракции нефтей и продукты изомеризации протоадамantanов необходимо анализировать методом хромато-масс-спектрометрии, используя соответствующие характеристические ионы.

В результате термоллиза высокомолекулярных предшественников нефтей (керогена, бактерий, асфальтенов, смол) в большинстве случаев образуются протоадамantanы и протодиамantanы. Поэтому для получения чистых адамантанов и диамantanов необходимо провести изомеризацию продуктов термоллиза при комнатной температуре с бромистым алюминием, а при повышенной температуре (330°C) с алюмосиликатом [4, 5, 9].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гордадзе Гурам Николаевич, д.г.-м.н., к.х.н., проф., академик РАЕН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5300-3059>

Гируц Максим Владимирович, д.х.н., проф., академик РАЕН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5057-6532>

Гаджиев Гаджи Ахмедович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8130-4801>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Адамantanы генетически различных нефтей. Углеводороды ряда адамантана // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 5. С. 387–395.
2. Гордадзе Г.Н. Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор) // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 243–255.
3. Гордадзе Г.Н., Рушинова Г.В. Диамantanы состава C_{14} – C_{15} в органическом веществе кристаллического фундамента // Геохимия. 2004. № 11. С. 1228–1232.
4. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии (теория и практика). М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
5. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамantanов в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей разного генотипа // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 1. С. 15–25.
6. Бадмаев Ч.М., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Генерация моноалкиладмантанов C_{11} – C_{17} в результате катализа некоторых кислородо-

- содержащих предшественников нефтяных углеводородов // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 337–341.
7. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов из высококипящих насыщенных фракций нефтей разного генотипа в присутствии кислотных катализаторов // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 163–177.
 8. Dahl J.E.P., Wei Zh., Lipton P.A., Denisevich P., Gat R., Liu Sh., Schreiner P.R., Carlson R.M.K. Synthesis of higher diamondoids and implications for their formation in petroleum // *Angewandte Chemie*. 2010. V. 122. № 51. P. 10077–10081.
 9. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. М.: Издательский дом Недра, 2017.
 10. Wei Z., Moldowan J.M., Dahl J. Formation of diamondoids from hydrous pyrolysis and their potential in modeling oil and gas generation. Stanford Molecular Organic Geochemistry Industrial Affiliates Internal Report, 2005.
 11. Гаджиев Г.А., Гируц М.В., Васильева А.В., Вылекжанина Д.С., Макарова М.Ю., Большакова М.А., Гордадзе Г.Н. Образование углеводородов ряда адамантана из современных и древних ископаемых смол (янтарей) хвойных деревьев // Химия твердого топлива. 2022. № 3. С. 61–67.
 12. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В. Синтез углеводородов ряда адамантана и диамантана путем высокотемпературного крекинга высокомолекулярных *n*-алканов // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 6. С. 412–417.
 13. Гаджиев Г.А., Гируц М.В., Вылекжанина Д.С., Буров Е.А., Гордадзе Г.Н. К вопросу идентификации адамантанов C₁₁–C₁₃ в нефтях // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 5. С. 606–610.
 14. Нехаев А.И., Багрий Е.И., Максимов А.Л. Наноалмазы нефти: новое в области нафтенных алмазоподобного строения // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 97–106.
 15. Wanka L., Iqbal K., Schreiner P.R. The lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane derivatives // *Chem. Reviews*. 2013. V. 113. № 5. P. 3516–3604.
 16. Fokin A.A., Merz A., Fokina N.A., Schwertfeger H., Shenggao L., Liu S.L., Dahl J.E.P., Carlson R.K.M., Schreiner P.R. Synthetic routes to aminotriamantanes, topological analogues of the neuroprotector Memantine® // *Synthesis*. 2009. V. 2009. № 06. P. 909–912.
 17. Schwertfeger H., Fokin A.A., Schreiner P.R. Diamonds are a chemist's best friend: diamondoid chemistry beyond adamantane // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. V. 47. № 6. P. 1022–1036.
 18. Sinkel C., Agarwal S., Fokina, N.A., Schreiner P.R. Synthesis, characterization, and property evaluations of copolymers of diamantyl methacrylate with methyl methacrylate // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. V. 114. № 4. P. 2109–2115.
 19. Пилявский В.С., Хильчевский А.И., Петренко А.Е., Головкин Л.В. Антифрикционные свойства адамантансодержащих сложных диэфиров // Катализ и нефтехимия. 2001. № 9–10. С. 103–106.
 20. Lin R., Wilk Z.A. Natural occurrence of tetramantane (C₂₂H₂₈), pentamantane (C₂₆H₃₂) and hexamantane (C₃₀H₃₆) in a deep petroleum reservoir // *Fuel*. 1995. V. 74. № 10. P. 1512–1521.
 21. Гируц М.В., Бадмаев Ч.М., Эрдниева О.Г., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Идентификация триамантанов в нефтях // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 2. С. 83–85.
 22. Петров Ал. А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 264 с.
 23. Wingert W.S. GC–MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum // *Fuel*. 1992. V. 71. № 1. P. 37–43.
 24. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
 25. Воробьева Н.С., Петров А.А. Высокомолекулярные адамантаноиды нефтей // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 5. С. 343–347.
 26. Гируц М.В., Дербетова Н.Б., Эрдниева О.Г., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Идентификация тетрамантанов в нефтях // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 323–326.

ОКИСЛЕНИЕ ПИРОКОНДЕНСАТА И НЕКОТОРЫХ ЕГО НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИОКСОВОЛЬФРАМАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТИОНАМИ ЦЕРИЯ

© 2024 г. Х. М. Алимарданов^{1,*}, Э. С. Мусаева¹, Н. И. Гарибов¹, Н. Р. Дадашова¹

¹Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
МНО Азербайджана, Баку, Ходжалы 30, AZ 1025 Азербайджан

*E-mail: hafizalimardanov1@gmail.com

Поступила в редакцию 6 июля 2023 г.

После доработки 15 ноября 2023 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Приведены результаты жидкофазного каталитического окисления фракции пироконденсата, выкипающего при 130–190°C, полученного от этиленовых установок различной мощности пероксидом водорода. В качестве катализатора использованы РЗЭ (церий, лантан) содержащие полиоксвольфраматы, нанесенные на микроструктурированный углеродный материал. Показана возможность использования полученного оксигената как противодымной присадки в составе дизельного топлива. С целью изучения и идентификации состава оксигената рассматриваются результаты окисления индивидуальных непредельных углеводородов, входящих в состав данной фракции (стирола, α -метилстирола, 4-метилстирола, дициклопентадиена) в условиях, принятых за стандартные (температура 70–80°C, продолжительность 7 ч, мольное соотношение субстрат : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : (1-2)$). По данным ГХ, ГХ-МС, ИК-спектроскопии и ионометрического анализов, конверсия непредельных углеводородов при окислении фракции достигает 95–99%. Установлено, что основными продуктами реакции окисления стирола и его метилпроизводных являются соответствующие эпоксиды, диолы и альдегиды; при окислении дициклопентадиена образуются моно- и диэпоксиды, полиолы и продукты окислительной олигомеризации. Оксигенатная фракция испытана в качестве противодымной присадки к дизельному топливу. Добавление ее в количестве 0.25–0.5 мас. % согласно ГОСТ 21393-75 способствует снижению расхода топлива на 1.5–1.7 мас. %, а задымления – 10–15 мас. % относительно исходной базы. Углеводородная фракция, выкипающая при 80–170°C, выделенная после перегонки при атмосферном давлении, состоит преимущественно из ароматических углеводородов C_7 – C_{10} . Приведены сравнительные характеристики полученного оксигената с присадками «Цетан-плюс SMT-2» и «Цетан-корректор BBF».

Ключевые слова: пироконденсат, пероксид водорода, оксигенат, оксиран, стирол, α -метилстирол, 4-метилстирол, дициклопентадиен, ароматические альдегиды, церийполиоксвольфрамат

DOI: 10.31857/S0028242124010042, EDN: OIWOZU

Пироконденсат как жидкий продукт процесса пиролиза прямогонного бензина с целью получения этилена состоит в основном из ароматических и конденсированных непредельных углеводородов (УВ) [1–4]. Квалифицированная переработка этого сырья – одно из важных направлений современной нефтехимии.

В частности, жидкие продукты пиролиза, выкипающие при 130–190°C, используются для выделения C_5 -, C_9 -, бензол–толуол–ксилольной (БТК) или бензол–толуольной (БТ) фракций. C_5 - и C_9 -фрак-

ции применяются в производстве светлых нефтеполимерных смол [1]. Во фракции C_9 содержится значительное количество алкенилароматических УВ и дициклопентадиена, из которого они выделяются.

В литературных источниках окисление фракции пироконденсата рассмотрено недостаточно и носит эпизодический характер. Однако имеется достаточное количество работ по окислению индивидуальных УВ, входящих в его состав [5–11]. В данных работах приведены результаты процесса окисления стирола и его метилпроизводных с учас-

тием кислорода воздуха или пероксида водорода в присутствии гомогенных каталитических систем на основе соединений металлов V–VII групп, проявляющих высокую каталитическую активность и селективность. Однако производительность их невысока. Выделение и повторное использование данных каталитических систем является трудоемким процессом, что приводит к усложнению технологической схемы процесса [12–17].

В описываемых источниках окисление алкилароматических УВ осуществляется в основном кислородом воздуха. При указанных условиях реакция окисления с участием молекулярного кислорода протекает неселективно и сопровождается образованием смолистых соединений. Первичный продукт – эпоксид (оксиран) – частично превращается в соединения с карбонильной и карбоксильной группами, что усложняет выделение целевых продуктов, а также аппаратное оформление процесса [18–21].

Цель данной работы – изучение реакции жидкофазного окисления фракции пироконденсата с температурой кипения 130–190°C, а также индивидуальных непредельных УВ, входящих в ее состав, с участием пероксида водорода как окислителя и катализатора на основе полиоксвольфрамата, модифицированного катионами церия (или лантана), нанесенного на микроструктурированный углеродный материал (МУМ), и возможности использования полученного оксигената в качестве присадки, снижающей дымность при сгорании дизельного топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы окисления стирола, его метилпроизводных, дициклопентадиена, а также фракции пироконденсата, с температурой кипения 130–190°C готовили смешиванием и кипячением в течение 2 ч водных растворов $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ [или $\text{La}(\text{NO}_3)_3$] (99.9%, Sigma-Aldrich, Германия), 85%-ного раствора H_3PO_4 и микроструктурированного углеродного материала с последующим выпариванием раствора, сушкой твердого остатка при 100–120°C и термообработкой при 180–200°C в течение 4 ч [11]. Микроструктурированный углеродный материал получен путем перемешивания при 75–76°C избыточного количества CCl_4 со стружкой металлического алюминия [21]. Реакцию проводили до полного израсходования алюминия в течение 3–4 ч. Полученный углеродный материал выделяли из смеси фильтрацией, осадок промывали CCl_4 , суши-

ли в токе азота при 180–200°C и подвергали термообработке при 200–250°C до полного прекращения выделения HCl и сублимации AlCl_3 .

Окисление свежеперегранных под вакуумом непредельных УВ [стирола, α - и 4-метилстирола или дициклопентадиена] (все реактивы Alfa Aesar, степень чистоты 99%) и фракции пироконденсата, выкипающей при 130–190°C, проводили в жидкой фазе при атмосферном давлении в лабораторной установке со стеклянным реактором, снабженным системой для подачи окислителя – 35%-ного водного раствора H_2O_2 . В реактор одновременно загружали субстрат (0.1 моль), катализатор и толуол (20 мл, в качестве растворителя) и перемешиванием при 50°C вводили дозированное количество окислителя (0.2 моль) в течение 50–60 мин. Скорость перемешивания 600–700 об./мин. При окислении стирола, 4-метилстирола и дициклопентадиена с целью снижения скорости оксиолигомеризации субстрата использовали α -нафтол.

Окисление сопровождается повышением температуры до 70–75°C. Продолжительность реакции 6–7 ч. Контроль за расходом H_2O_2 осуществляли перманганатометрическим методом. Состав исходной и возвратной фракций пироконденсата, с температурой кипения 130–190°C, определяли по данным газохроматографического анализа на хроматографе Auto-System-XL фирмы Perkin-Elmer (капиллярная колонка 100 м $\times$ 0.25 мм со стационарной фазой метилполифенилсилоксан (5 мас. %), газ-носитель – гелий, скорость программированного нагревания колонки в интервале (5–200)°C с программой 10°C/мин ($T_{\text{инж}}$ – 250°C, $T_{\text{дет}}$ – 280°C). Состав продуктов окисления УВ определяли на хроматографе Цвет-500 с ПИД (колонка 2000 $\times$ 3 мм, фаза полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС) на хромосорбе – 5 мас. %), газ-носитель – гелий ($T_{\text{кол}}$ – 160°C, $T_{\text{исп}}$ – 280°C). Реакционную способность индивидуальных субстратов определяли по сумме продуктов окисления. Газохромато-масс-спектрометрические исследования (ГХ-МС) проводили на приборе GC37890A-MSD 5975C (Agilent Technologies, США) – колонка HP5-MS, температурный режим от 40 до 280°C с программированным нагревом со средней скоростью 5–6°C/мин с учетом выхода молекулярных пик и радикалов, газ-носитель – гелий, ионизация электронами (70 эВ)). ИК-спектры катализаторов и некоторых продуктов окисления регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Alpha (фирмы Bruker, Германия). ЯМР ^1H -спектры выделенных продук-

тов окисления регистрировали на 300 МГц Фурье-спектрометре фирмы Bruker. В качестве растворителя использовали CDCl_3 .

Испытание оксигената в качестве противодымной присадки проведено согласно нормам и методам измерения по ГОСТ 21393-75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав поверхности синтезированных образцов определяли методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Наличие в ИК-спектрах обоих образцов полос поглощения в областях 1081, 1037, 982, 920, 888 и 775 см^{-1} показывает образование аниона со структурой Кеггина. Уменьшение интенсивности полосы при 1081 см^{-1} и появление новых полос при 1065 и 1037 см^{-1} (рис. 1) указывает на наличие связи между фрагментами PO_4 и WO . Введение в состав полиоксосолюльфамата (ПОВ) катиона церия (или лантана) приводит к замене одного WO -фрагмента, что способствует нарушению симметрии и появлению новых полос поглощения в области 406, 486, 566, 587, 603, 620 и 775 см^{-1} , характерных для связи $\text{O}-\text{Ce}(\text{La})-\text{O}$. Полосы поглощения при 982, 920, 888 и 871 см^{-1} относятся к валентным колебаниям фрагментов WO_4^{4-} и $\text{W}=\text{O}$.

Перед использованием синтезированной каталитической системы в окислении субстрата ее выдерживали в растворе 35%-ного H_2O_2 при соотношении катализатор : H_2O_2 = 1 : (100–150). Согласно данным [22, 23], образуется смесь различных оксопероксокомплексов золотисто-желтого цвета. Полосы поглощения в ИК-спектрах при 890, 680, 589, 561 см^{-1} относятся к валентным колебаниям пероксидной связи $\text{W}(\text{O}-\text{O})$. ИК-спектры гетерогенизированных образцов также содержат все вышеуказанные полосы поглощения.

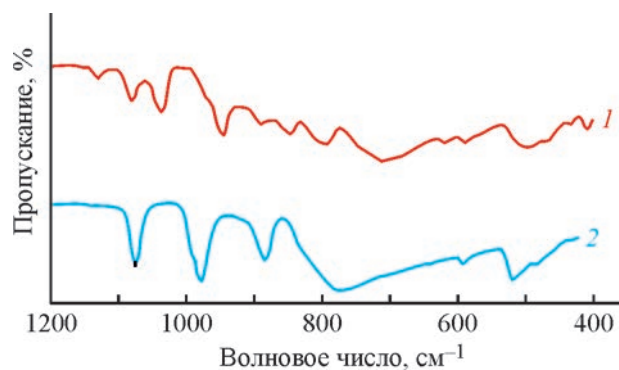
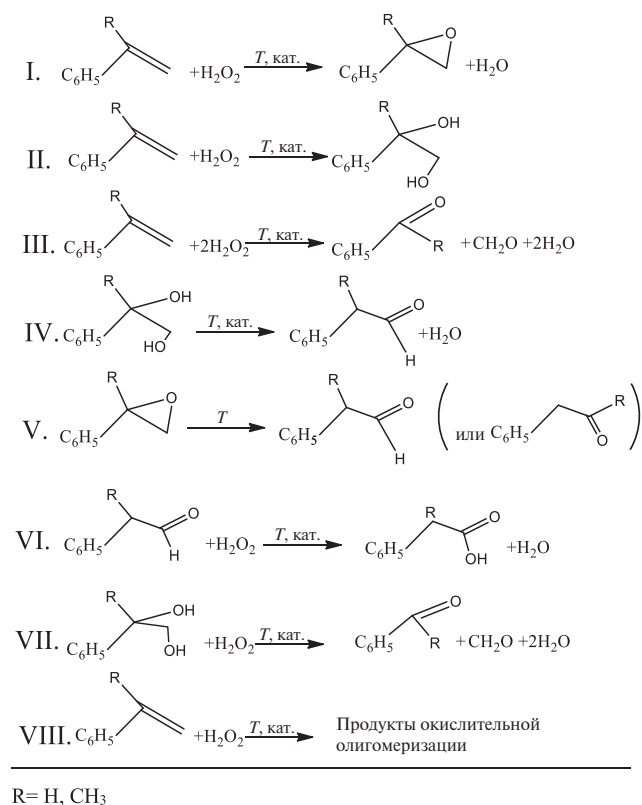


Рис. 1. ИК-Фурье спектры синтезированных Се- (1) и Ла- (2) содержащих образцов полиоксосолюльфамата (ПОВ).

Изменение морфологии кристаллической структуры синтезированного образца при обработке H_2O_2 определено также с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и рентгенофазного анализа (РФА).

По данным СЭМ, размер частиц исходного и обработанного катализатора меняется в пределах 1–3 мкм. На рис. 2 представлены дифрактограммы синтезированных Се- и Ла-содержащих образцов ПОВ, согласно которым введение катионов РЗЭ приводит к изменению дифрактограммы исходного ПОВ. Анализ межплоскостных расстояний, рассчитанных из значений 2θ по дифрактограмме, показал наличие в образце фаз CePO_4 и $\text{Ce}[\text{PW}_{12}\text{O}_{41}]$ (рис. 3).

При окислении стирола пероксидом водорода основными продуктами реакции (по данным хроматографии и ГХ-МС) являются фенилоксиран, бензальдегид, фенилацетальдегид, фенилэтан-1,2-диол, ацетофенон, бензойная кислота и продукты окислительной олигомеризации, образующиеся по маршрутам [11]:



Примечание. В данной схеме маршруты I, III, VI–VIII ответственны за окисление стирола и его метилпроизводных с участием H_2O_2 , маршрут II – за окислительное дигидроксирование их с участием H_2O_2 , IV – за дегидратацию диола, а маршрут V – за изомеризацию оксиранов в альдегиды.

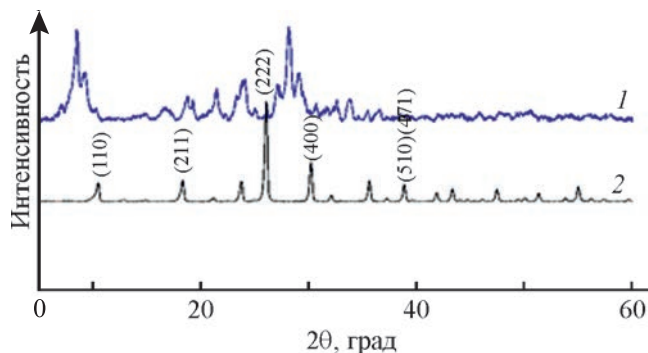


Рис. 2. Дифрактограммы Ce- (1) и La- (2)-ПОВ-содержащих каталитических систем. Элементный состав катализатора, мас. %: С – 24.58; Се – 3.55; Р – 1.57; W – 56.0; О – 18.3; в атомн. %: С – 53.0; Се – 0.77; Р – 1.56; W – 9.4; О – 35.3.

Полосы поглощения при 1027, 1097 и 3418 см^{-1} в ИК-спектрах оксидата характеризуют валентные колебания, С–О- и Н–О-связей спирта, а при 828, 898 и 1232 см^{-1} соответствуют эпокси-группе. Наблюдаются также полосы поглощения при 636, 730, 756 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям С–Н-связи бензольного кольца. Кроме того, имеется полоса при 1620 см^{-1} , характерная для С=C-связи бензольного кольца; полоса поглощения при 1703 см^{-1} соответствует С=О-связи кислоты, а при 1724 см^{-1} – С=О-связи альдегида. При окислении стирола, 4-метилстирола, дициклопентадиена с целью уменьшения скорости оксиолигомеризации углеводородов использовали α -нафтол (0.005 мас. %).

Результаты реакции жидкофазного окисления стирола с различным мольным соотношением субстрата и окислителя приведены в табл. 1.

При конверсии стирола 25.0–46.6% селективность по фенилоксирану достигает 25.2–46.3%, а

при конверсии 68.7–96% селективность по бензальдегиду и фенилацетальдегиду составляет 45.1–48.3% соответственно.

В случае окисления α -метилстирола первичным продуктом окисления является 1-метил-1-фенилоксиран, который далее превращается в 2-фенилпропаналь и 1-метил-1-фенилэтан-1,2-диол. В катализате также имеется некоторое количество продукта перегруппировки 1-метил-1-фенилоксирана-фенилацетон. В отличие от стирола, при окислении α -метилстирола продукты окислительной олигомеризации практически не наблюдаются.

Состав оксидата при окислении α -метилстирола в зависимости от продолжительности процесса представлен в табл. 2.

По данным анализа методом ГХ-ПИД, выделенная из оксидата фракция 100–101°C/1.33 кПа ($d_4^{20} = 1.008$, $n_D^{20} = 1.5092$) состоит из 2-фенилпропаналя (95.0%) и 1-фенилпропанона (5.0%) и имеет приятный запах гиацинта. При оптимальных условиях конверсия α -метилстирола составляет 48.4–53.2%, а селективность по 2-фенилпропаналю (гидротроповый альдегид) – 52.7–66.7%. Максимальный выход этих соединений достигается при температуре 70–80°C, продолжительности реакции 7 ч и мольном соотношении α -МСт : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$.

Основные продукты реакции окисления 4-метилстирола: 4-метилфенилоксиран, 4-метилбензальдегид (*n*-толуиловый альдегид), 4-метилацетофенон, 4-метилфенилацетальдегид (*n*-толилацетальдегид), а также 4-метилбензойная кислота (*n*-толуиловая кислота). Образование продукта олигомеризации 4-метилстирола происходит при более жестких условиях (80–90°C) и не превышает 8.0–11.0%. Максимальный выход 4-метилбензальдегида (29.2–49.0%) достигается при 70–80°C.

Таблица 1. Влияние мольного соотношения стирол : H_2O_2 на состав оксидата при использовании 35%-ного водного раствора H_2O_2 . Катализатор – $\text{CePO}_4 \cdot \text{CePW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ /МУМ – 3 г/л; 70°C; 7 ч; растворитель – толуол; ингибитор – α -нафтол

Мольное соотношение стирол : H_2O_2	Конверсия стирола, %	Состав оксидата, мас. %					
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
1:0.5	25	46	16	19	12	1	6
1:1.0	47	25	27	14	12	8	14
1:1.2	52	22	28	12	12	9	17
1:1.5	69	18	32	13	8	13	16
1:2.0	96	15	33	16	6	12	18

Примечание. C₁ – фенилоксиран; C₂ – бензальдегид; C₃ – фенилацетальдегид + ацетофенон; C₄ – фенилэтан-1,2-диол; C₅ – бензойная кислота; C₆ – олигомерные продукты; МУМ – микроструктурированный углеродный материал.

Таблица 2. Результаты каталитического окисления α -метилстирола (α -МСт) пероксидом водорода в присутствии церий-полиоксофосфоровольфрамата.

Условия реакции: 70°C, молярное соотношение α -МСт : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$, 35%-ного H_2O_2 , катализатор 10 г/л, растворитель толуол : пропан-2-ол = 1 : 1

Продолжительность, ч	Конверсия, %		Выход, %			
	α -МСт	H_2O_2	эпоксида	2-фенилпропаналя	фенилметилэтандиола	фенилацетона
3	12	16	5	8	—	—
5	32	33	14	13	3	2
7	48	53	16	25	4	3
10	57	60	14	33	4	5
5*	35	36	12	16	3	4
7*	53	55	9	35	3	5
10*	60	64	9	43	2	6

* Примечание. В этих опытах катализаторы предварительно обработаны пероксидом водорода.

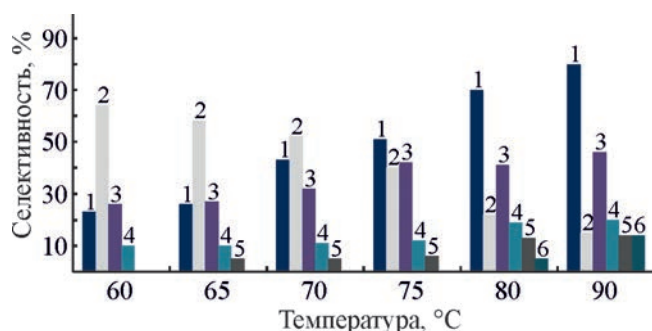


Рис. 3. Зависимость конверсии 4-метилстирола и селективности по продуктам окисления (в %) от температуры реакции (молярное соотношение 4-метилстирол : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$, $\tau = 7$ ч). 1 – конверсия 4-метилстирола; 2 – селективность по метилфенилоксирану; 3 – селективность по 4-метилбензальдегиду; 4 – селективность по 4-метилфенилацетальдегиду; 5 – селективность по метилфенилэтандиолу; 6 – селективность по 4-метилбензойной кислоте.

Следует отметить тот факт, что наличие в оксидате 4-метилфенилэтандиола, 4-метилацетофенона и 4-метилфенилацетальдегида показывает, что окисление 4-метилстирола, стирола и α -метилстирола протекает по единой схеме, главным образом через стадии образования оксирана, его гидролиза и изомеризации.

Большую роль при окислении 4-метилстирола играет температурный режим процесса. На рис. 3 представлены результаты влияния температуры на окисление субстрата пероксидом водорода и на состав оксидата.

Окисление дициклопентадиена (ДЦПД) при найденных для стирола и его метилпроизводных условиях с участием C_1 – C_2 -карбоновых кислот

приводит к сложной смеси экзо- и эндоизомеров кислородсодержащих функциональных производных его (эпоксидов, многоатомных спиртов, эпоксиспиртов, оксикетонов и т.д.). Процесс сопровождается олигомеризацией продуктов окисления. Установлено, что каталитическое окисление ДЦПД без участия кислот не протекает. Учитывая это, дальнейшие исследования проводили при условиях, обеспечивающих невысокую степень превращения субстрата (50°C; продолжительность реакции – 4 ч; молярное соотношение ДЦПД : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1.5$; pH среды 1–5) (рис. 4 и 5).

Продуктами реакции являются соответствующие моно- и диэпоксиды, спирты и их моноацетаты (моноформаты), содержание которых в зависимости от варьирования различных факторов меняется в широком диапазоне. Согласно данным ЯМР ^1H , моноэпоксидирование и окислительное дигидроксилирование ДЦПД протекает преимущественно по двойной связи пятичленного фрагмента. Сопоставление ЯМР ^1H -спектров исходного УВ и выделенного из смеси соответствующего моноэпоксида ($T_{\text{кип}} = 104.5\text{--}105^\circ\text{C}/2.4$ кПа, $n_D^{20} = 1.5136$, $d_4^{20} = 1.0998$) показывает, что сигналы протонов двойной связи циклопентенового фрагмента ($\delta = 5.35$ м.д.) по сравнению сигналами протонов двойной связи бициклопентенового фрагмента ($\delta = 5.87$ м.д.) сильно уменьшаются и выходят в виде дублета, что соответствует эндо- и экзорасположению протонов при кратной связи ($\delta = 5.307$ м.д. и $\delta = 5.54$ м.д. соответственно). На хроматограмме моноэпоксид ДЦПД выходит в виде двух изомеров: 3,4-эпокситрицикло[5.2.1.0^{2,6}]децена-8 (87–90 мас. %) и 8,9-эпокситрицикло[5.2.1.0^{2,6}]децена-3 (10–13 мас. %). С повышением температуры в

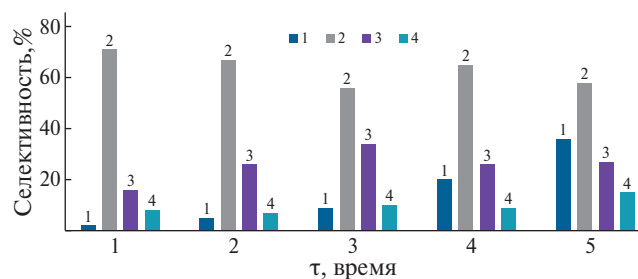


Рис. 4. Зависимость конверсии ДЦПД и селективности по продуктам окисления от продолжительности реакции ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH } 3.8$, мольное соотношение ДЦПД : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$).

1 – конверсия ДЦПД, 2 – селективность по эпоксидам, 3 – селективность по спиртам, 4 – селективность по продуктам окислительной олигомеризации ДЦПД.

интервале $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$ оксирановые фрагменты моно- и диэпоксидов легко раскрываются, происходит их одновременное гидроксילирование и олигомеризация.

При найденных условиях окисления для индивидуальных непредельных УВ была приведена реакция жидкофазного окисления фракции пиро-конденсата, выкипающей при $130\text{--}190^{\circ}\text{C}$. Состав оксигената определяли на основе данных ГЖХ и ГХ-МС, полученных для вышеуказанных индивидуальных углеводородов.

Продуктами реакции окисления фракции пиро-конденсата, выкипающей при $130\text{--}190^{\circ}\text{C}$, согласно ГХ и ГХ-МС-анализу являются оксираны, моноацетаты соответствующих диолов, ароматические альдегиды. При сравнении ИК-спектров исходного пироконденсата и выделенных оксидатов четко на-

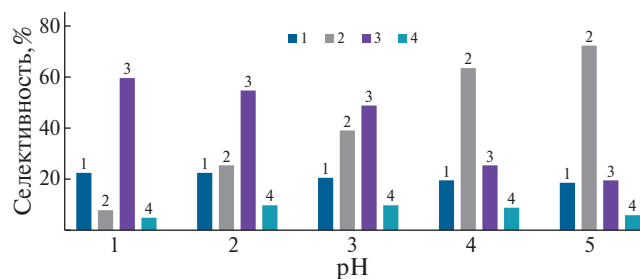


Рис. 5. Зависимость конверсии ДЦПД и селективности по продуктам окисления от величины pH среды ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4$ ч).

1 – конверсия ДЦПД, 2 – селективность по эпоксидам, 3 – селективность по спиртам, 4 – селективность по продуктам окислительной олигомеризации ДЦПД.

блюдаются валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группы в области 1705 см^{-1} , валентные колебания оксиранового кольца в областях 3084 , 3026 , 907 , 941 , 819 см^{-1} . Отсутствие валентных колебаний в областях 1630 , 1604 см^{-1} , соответствующих непредельным связям $\text{C}=\text{C}$, подтверждает образование кислородных функций с участием этих фрагментов.

Состав исходной фракции пироконденсата, выкипающей при $130\text{--}190^{\circ}\text{C}$, и возвратной непрореагировавшей смеси УВ представлен в табл. 3. Конверсия непредельных УВ при вышеуказанных условиях составляет 97.4% . Возвратная углеводородная фракция, согласно анализу методом ГХ-ПИД, состоит из $53\text{--}79.3$ мас. % $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{10}$ -ароматических УВ. Содержание непредельных соединений при вышеуказанных условиях не превышает $0.7\text{--}2.0$ мас. %. Йодное число исходной углеводородной фракции составляло 48, а возвратной смеси УВ – 2.0.

Таблица 3. Состав исходной смеси фракции пироконденсата, выкипающей при $130\text{--}190^{\circ}\text{C}$, и возвратной углеводородной фракции после окисления

Состав исходного сырья	ЭП-60 мас. %	ЭП-300 мас. %	Состав возвратного углеводорода	ЭП-60, мас. %	ЭП-300, мас. %
Бензол	3.0	0.5	Бензол	4.0	0.8
Толуол	12.6	1.8	Толуол	16.8	3.0
Этилбензол	4.6	3.3	Этилбензол	6.1	5.4
Изомеры ксилола	16.4	16.6	Изомеры ксилола	21.9	27.0
Стирол	11.7	10.3	Стирол	–	–
Изомеры триметилбензола	9.0	5.7	Изомеры триметилбензола	12.0	9.3
α -Метилстирол	6.2	7.6	α -Метилстирол	0.1	0.3
Дициклопентадиен	4.0	9.2	Дициклопентадиен	0.4	0.7
Изомеры метилстирола	3.2	5.8	Изомеры метилстирола	–	–
Индан	5.2	1.0	Индан	6.9	1.6
Инден	2.8	6.8	Инден	0.2	1.0
Ароматические УВ C_{10}	8.4	11.0	Ароматические УВ C_{10}	11.2	17.8
Неидентифицированные соединения	12.9	20.4	Неидентифицированные соединения	20.4	33.8

На хроматограмме оксигената наряду с пиками стирола, его метилпроизводных и дициклопентадиена присутствуют пики не идентифицированных нами соединений. Вероятно, эти соединения образуются при взаимодействии кислосодержащих компонентов оксигенатов между собой.

Полученный оксигенат был испытан в качестве противодымной добавки к дизельному топливу (согласно ГОСТ-21393-75). Для сравнения результатов испытаний в качестве эталона были использованы известные противодымные присадки Цетан-корректор BBF и Цетан-плюс SMT-2. Полученные сравнительные результаты приведены ниже (табл. 4).

Таблица 4. Сравнительные результаты испытаний полученного оксигената в качестве противодымной добавки к дизельному топливу с известными присадками

ПРИСАДКИ	Расход топлива	CO	CH	NO _x	Дымность
Цетан-плюс SMT-2	-1.7	3.2	-16.3	-4.6	-14.5
Цетан-корректор BBF	-0.9	-4.5	-12.9	-4.9	-18.6
Оксигенат	-1.7	3.2	-8.9	-3.2	-14.1

* Где (–) – уменьшение данной величины по сравнению с топливом без добавок.

Результат проведенных испытаний показывает, что добавление оксигената к дизельному топливу в количестве 0.25–0.5 мас. % приводит к уменьшению расхода топлива на 1.5–1.7 мас. % и снижению уровня дымности при горении топлива на 10–15 мас. %. Приведенные данные действия добавки находятся на уровне указанных выше эталонов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована каталитическая система $\text{CePO}_4 \cdot \text{Ce}[\text{PW}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}]/\text{МУМ}$ и проверена ее активность в реакции жидкофазного окисления непредельных углеводородов (стирола, α -метилстирола, 4-метилстирола, дициклопентадиена), а также фракции 130–190°C пироконденсата с участием пероксида водорода.

Установлено, что окисление стирола, α -метилстирола, 4-метилстирола и дициклопентадиена в присутствии этой каталитической системы про-

текает по единой схеме через стадии образования оксирана, его гидролиза и изомеризации. Основными продуктами окисления стирола и 4-метилстирола являются соответствующие эпоксиды, диолы и альдегиды, а при более жестких условиях – кислоты и продукты окислительной олигомеризации. В случае окисления α -метилстирола продукты окислительной олигомеризации практически не образуются, а основными продуктами реакции становятся гидротроповый альдегид и фенилацетон. При окислении дициклопентадиена при низких температурах (40–50°C) основными продуктами реакции являются соответствующие моно- и диэпоксиды. С повышением температуры количество эпоксидов уменьшается, а полиолов и продуктов оксиолигомеризации – увеличивается.

Изучено жидкофазное окисление пироконденсата фракции 130–190°C, выделенной из продуктов пиролиза УВ с целью разработки рекомендаций для использования оксигената в составе топливных композиций.

Полученный оксигенат был испытан в качестве противодымной добавки к дизельному топливу. Установлено, что добавка оксигената в количестве 0.25–0.5 мас. % способствует снижению дымности при горении дизельного топлива на 10–15 мас. % и расхода топлива на 1.5–1.7 мас. % относительно базы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева МНО Азербайджана. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Азербайджана.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы Х.М. Алимарданов, Н.И. Гарибов, Э.С. Мусаева принимали участие в разработке и исследовании химико-технологических закономерностей, режимных параметров процесса, а также выборе каталитической системы, Н.Р. Дадашова – в исследовании анализа состава катализаторов, а также продуктов реакции.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Алимарданов Хафиз Муталлим, зав. лаб, д.х.н., чл.-корр. НАНА, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1392-5603>

Гарибов Неймат Исмайл, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7366-0718>

Мусаева Эльнара Сахиб, к.х.н., вед.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4373-4760>

Дадашова Нармин Расим, к.х.н., вед.н.с. Института нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева, <https://orcid.org/0000-0002-8061-0823>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Нгуен Ван Тхань. Использование жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья в синтезе нефтеполимерных смол // Успехи современного естествознания. 2015. № 1 (часть 7). С. 1130–1133.
2. Туркова Т.В., Агаронов В.С., Кузнецов Н.Н., Ермишин В.К., Лахман Л.И., Елин О.Л., Цветков В.В., Чижов В.Б., Довганюк В.Ф. Исследование изменения компонентного состава пироконденсата и его фракций в процессе селективного гидрирования в присутствии катализаторов серии АПКГС // Катализ в промышленности. 2005. № 6. С. 36–41.
3. Белай А.В., Кравцов С.М., Курдюков А.М., Хряпин В.Н., Юрин В.П. Пат. РФ № 2215021. Способ переработки пироконденсата высокотемпературного гомогенного пиролиза предельных углеводородов состава C_3 – C_5 .
4. Садыгов Ф.М., Магеррамова З.Ю., Гаджиев Г.Н., Джахандаров Ш. Дж., Мамедова И.Г. Рациональная переработка пироконденсата – побочного продукта производства этилена // Intern. Scientific and Practic. Conference World Science. 2018. V. 2. № 2 (30). P. 52–55.
5. Мусаева Э.С. Каталитическое жидкофазное окисление фракции 130–190°C пироконденсата пероксидом водорода с участием церийсодержащего полиоксвольфрамата // Сумгаит: Научные известия. 2020. Т. 20. № 3. С. 29–31.
6. Zhang Xu, Zeng Changfeng, Zhang Lixiong, Xu Nanping. Macro-kinetics of styrene oxidation catalyzed by Co^{2+} -exchanged X // Kinetics and Catalysis. 2009. V. 50. № 2. P. 199–204. <https://doi.org/10.1134/S0023158409020098>
7. Shen Yangyi, Zhu, Mingqiao, Du Jinpei, Yang Yangyang, Tang Yue. Epoxidation of styrene with molecular oxygen on Co_3O_4/SiO_2 catalyst // Advanced Materials Research. 2012. V. 396–398. P. 1699–1702. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.1699>
8. Wang Y., Zhang Q.H., Shishido T., K. Takehira. Characterizations of iron-containing MCM-41 and its catalytic properties in epoxidation of styrene with hydrogen peroxide // J. of Catalysis. 2002. V. 209. № 1. P. 186. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3607>
9. Наджафова М.А., Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И., Мусаева Э.С. Исследование радикальной природы тербийполиоксвольфрамата в качестве катализатора эпексидирования стирола // Нефтепереработка и нефтехимия. 2018. № 4. С. 25–30.
10. Алимарданов Х.М., Гарибов Н.И., Наджафова М.А., Мусаева Э.С. Tb- и Pr-содержащие полиоксвольфраматы в качестве катализаторов эпексидирования стирола пероксидом водорода // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний (Москва). 2019. С. 9–23. DOI: 10.32758/2071-5951-2019-0-04-4-9
11. Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Гарибов Н.И., Мусаева Э.С. Кинетические закономерности жидкофазного окисления стирола пероксидом водорода в присутствии полиоксвольфрамата модифицированного катионами церия // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. Вып. 5. С. 722–734. DOI: 10.31857/S004446182005014X [Alimardanov H.M., Veliyeva F.M., Garibov N.I., Musayeva E.S. Kinetic relationships of liquid-phase oxidation of styrene with hydrogen peroxide in the presence of polyoxotungstate modified with cerium cations // Russian J. of Appl. Chemistry. 2020. V. 93. № 5. P. 729–740]. <https://doi.org/10.1134/S1070427220050146>
12. Liu H., Bai J., Wang S., Li C., Guo L., Liang H., Xu T., Sun W., Li H. The preparation of silver nanoparticles/carbon nanofibers as catalyst in the styrene epoxidation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2014. V. 448. P. 154–159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.024>
13. Huan Liu, Jie Bai, Chunping Li, Wei Xu, Weiyan Sun, Tong Xu, Yarong Huang, Hongqiang Li. An effective approach to preparing MgO–Ag NPs–CNFs and Al_2O_3 –Ag NPs–CNFs for styrene epoxidation // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 3195. <https://doi.org/10.1039/C3RA44494E>
14. Zhang D.H., Li G.D., Li J.X., Chen J.S. One-pot synthesis of Ag– Fe_3O_4 nanocomposite: a magnetically recyclable and efficient catalyst for epoxidation of styrene // Chemical Communications. 2008. P. 3414–3416. <https://doi.org/10.1039/B805737K>
15. Mukesh Suthar, Avinash K. Srivastava, Raj K. Joshi, Roy P.K. Nanocrystalline cerium-doped Y-type barium hexaferite; a useful catalyst for selective oxidation of styrene // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2020. V. 31. Iss. 19. P. 16793–16805. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04234-5>
16. Xing Li, Qingtao Wang, Jinghui Lyu, Xiaonian Li. Recent investigation on epoxidation of styrene with hydrogen peroxide by heterogeneous catalysis // Chemistry Select. 2021. V. 6. Iss. 37. P. 9735–9768. <https://doi.org/10.1002/slct.202101353>

17. Wen-Jing Cui, Qing Zhao, Hao-Tian Zhu, Na Hu, Yulan-Yuan Ma, Zhan-Gang Han, Yang-Guang. Keggin-type polyoxometalate-based supramolecular complex for selective oxidation of styrene to benzaldehyde // *J. of Coordination Chemistry*. 2020. V. 73. Iss. 17–19. P. 2521–2532.
<https://doi.org/10.1080/00958972.2020.1821881>
18. Jinhui Tong, Wenyan Li, Lili Bo, Huan Wang, Yusen Hu, Zhixia Zhang, Abdulla Mahboob. Selective oxidation of styrene catalyzed by cerium-doped cobalt ferrite nanocrystals with greatly enhanced catalytic performance // *J. of Catalysis*. 2016. V. 344. P. 474–481.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.10.003>
19. Alimardanov H.M., Suleymanova E.T., Garibov N.I., Musayeva E.S. Liquid-phase catalytic oxidation of styrene and its derivatives into oxygen-containing compounds // *Processes of Petrochemistry and Oil Refining (PPOR) (Baku)*. 2022. V. 23. № 3. P. 472–494.
20. Zhang Zhang, Li Hui, Liu Yürong, Ye Yühua. Selective oxidation of styrene in ionic liquid and its reaction kinetics // *Synthesis and reactivity in inorganic, metal-organic, and nano-metal chemistry*. 2009. V. 39. № 3. P. 144–148.
<https://doi.org/10.1080/15533170902785018>
21. Алимарданов Х.М., Алиева А.А., Абасов С.И., Аббасов М.Ф., Кулиев А.Д. Влияние иммобилизованных наночастиц углерода на активность цеолитов в окислительном дегидрировании 4-винилциклогексена и этилбензола в стирол // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 2. С. 116–123 [Alimardanov Kh.M., Alieva A.A., Abasov S.I., Abbasov M.F., Kuliev A.D. Effect of immobilized carbon nanoparticles on the activity of zeolites in the oxidative dehydrogenation of 4-vinylcyclohexene and ethylbenzene to styrene // *Petrol. Chemistry*. 2012. V. 52. № 2. P. 97–104].
<https://doi.org/10.1134/S0965544112010021>
22. Lane Benjamin S., Burgess Kevin. A cheap, catalytic, scalable, and environmentally benign method for alkene epoxidations // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 12. P. 2933–2937.
<https://doi.org/10.1021/ja004000a>
23. Тимофеева М.Н., Пай З.П., Толстиков А.Г., Кустова Г.Н. Эпоксидирование циклоолефинов пероксидом водорода в присутствии гетерополикислот в комбинации с катализатором фазового переноса // *Изв. АН России. Сер. хим.* 2003. № 2. С. 458–463.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ *n*-АЛКАНОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА HZSM-23 И СУЛЬФИДОВ NiMo

© 2024 г. Т. С. Богомолова^{1,*}, М. Ю. Смирнова¹, О. В. Климов¹, А. С. Носков¹

¹ФИЦ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: bts@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21 июля 2023 г.

После доработки 21 февраля 2024 г.

Принята к публикации 3 апреля 2024 г.

Гидроизомеризация длинноцепочечных *n*-алканов – наиболее эффективный способ улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив. Традиционными являются нанесенные платиновые катализаторы, содержащие одномерные цеолиты в качестве кислотного компонента. В данной работе в качестве гидродегидрирующего компонента бифункциональных катализаторов гидроизомеризации *n*-декана использовали NiMo-сульфиды. Показаны тенденции изменения активности и селективности NiMo/HZSM-23/Al₂O₃ в зависимости от концентрации Ni и Mo, их соотношения, а также предшественника молибдена и доли цеолита в носителе. Установлено, что наиболее высокие показатели активности и селективности наблюдаются для образцов, имеющих соотношение Ni/Mo в пределах 0.4–0.7 и содержащих не менее 12 мас. % Mo. Использование оксида молибдена вместо парамolibдата аммония способствует увеличению активности и сопровождается незначительным снижением селективности. При исследовании катализаторов, содержащих разную долю цеолита, установлено, что активность может быть увеличена повышением концентрации брэнстедовских кислотных центров в носителе без заметного изменения селективности.

Ключевые слова: гидроизомеризация, бифункциональные катализаторы, NiMo-сульфиды, цеолит HZSM-23

DOI: 10.31857/S0028242124010058, EDN: OIVIFE

Дизельное топливо (ДТ) является наиболее крупнотоннажным моторным топливом в РФ, а особенности географического расположения нашей страны обуславливают высокую потребность в низкозастывающих марках ДТ. Тем не менее существующих мощностей нефтеперерабатывающих заводов недостаточно для покрытия спроса внутри страны на зимнее и арктическое ДТ. Последние годы проблему частично решали с помощью поставки компаундированного зимнего ДТ, производство которого на настоящий момент является экономически невыгодным [1].

Наиболее эффективный способ снижения температур помутнения и застывания ДТ связан с процессом изодепарафинизации (каталитическим удалением высококипящих *n*-алканов за счет их изомеризации) [2]. Катализаторы изодепарафинизации представляют собой бифункциональные системы, сочетающие кислотную и металлическую (гидродегидрирующую, ГДГ) функции.

Металлическая функция катализатора необходима для превращения *n*-алкана в соответствующий олефин, который протонируется на кислотных центрах с образованием карбокатиона. Последний претерпевает сначала скелетную изомеризацию, затем мигрирует на ГДГ-центры катализатора, где превращается в алкан и десорбируется с его поверхности. В случае отсутствия возможности быстрой миграции олефина с кислотного на ГДГ-центр происходит увеличение степени разветвленности углеродного скелета и его расщепление с образованием более легких продуктов [3]. Кислотную функцию в катализаторах изодепарафинизации, как правило, выполняют входящие в состав носителя одномерные среднепористые молекулярные сита, например алюмосиликаты HZSM-22, HZSM-23 или силикоалюмофосфаты SAPO-11, SAPO-31 [4, 5], поскольку их структура и размер каналов способствуют снижению доли реакций крекинга. Также в состав носителя входит связующее (например, γ -Al₂O₃),

которое формирует мезопористую структуру и обеспечивает гранулам необходимую механическую прочность.

Для успешного протекания изомеризации и снижения вклада вторичных превращений требуется высокая ГДГ-активность, поэтому в катализаторах изодепарафинизации в основном используют благородные металлы платиновой группы [4, 6, 7]. Тем не менее исследователи не оставляют попыток снизить их содержание или полностью заменить на более дешевые ГДГ-компоненты без потери активности и селективности, рассматривая в качестве альтернативы неблагородные металлы (Ni, Mo, W, Co) и их соединения с неметаллами [7]. Замена платиновых металлов на сульфиды Ni(Co)Mo(W), традиционно являющиеся активным компонентом в катализаторах гидрооблагораживания, предполагает повышение устойчивости к присутствию в сырье серо- и азотсодержащих соединений, являющихся ядами для катализаторов на основе платины [8–10]. Кроме того, сульфиды Ni(Co)Mo(W) обладают значительной ГДГ-активностью, о чем свидетельствует их использование в катализаторах гидрокрекинга и гидроизомеризации. При этом в качестве кислотного компонента в таких катализаторах часто выступают SAPO-11, цеолит USY или смесь цеолитов с разной структурой [7, 8, 11–13]. Подходы к введению металлов представляют собой нанесение предшественников активного компонента методом пропитки из растворов солей [8, 11, 13] или внесение их методом соэкструзии [12]. Однако варьирование состава сульфидного ГДГ-компонента и условий его приготовления на физико-химические и каталитические свойства катализаторов в большинстве работ не приводится.

Принципиальная возможность объединения в одной каталитической композиции цеолита HZSM-23, оксида алюминия (в качестве связующего) и сульфидов NiMo была показана нами в предыдущих работах [10, 14]. Цель данной работы – исследование тенденций изменения физико-химических и каталитических свойств таких образцов в гидроизомеризации модельного сырья (*n*-декана) в зависимости от содержания сульфидной фазы, ее состава, природы предшественника Mo, а также доли цеолита в носителе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители готовили экструзией пасты, содержащей цеолит HZSM-23 (Si/Al = 24, Zeolyst Inc.) и псевдобёмит, синтезированный по технологии

термической активации гиббсита (ИК СО РАН) [15]. Для приготовления пасты смесь порошков цеолита и псевдобёмита помещали в смеситель с Z-образными лопастями и пептизировали водным раствором азотной кислоты при перемешивании. Полученную пасту экструдировали на плунжерном экструдере VINCI через фильеру в форме трилистника с диаметром описанной окружности 1.2 мм. Экструдаты сушили при 120°C и прокаливали при 550°C в токе воздуха в течение 4 ч. Массовые отношения HZSM-23 : Al₂O₃ в готовых носителях составляли 40 : 60 и 60 : 40, далее образцы носителей обозначены Z40A60 и Z60A40 соответственно.

Приготовление катализаторов осуществляли методом вакуумной пропитки по процедуре, описанной в [16]. Большинство катализаторов готовили с использованием носителя Z40A60 (кроме образца ПМ-12-Z60). Пропиточные растворы получали путем последовательного растворения хелатирующего агента (лимонной кислоты, ЛК), гидроксида никеля и парамолибдата аммония либо оксида молибдена (мольное отношение Mo/ЛК = 1.3). Источники никеля и молибдена брали в таких соотношениях, чтобы получить в конечных катализаторах мольные отношения Ni/Mo от 0.4 до 1.0 и разное содержание NiMo-фазы с фиксированным Ni/Mo-отношением. Монометаллический образец нанесенного на носитель Z40A60 раствора предшественника никеля (далее по тексту 5% Ni) готовили подобным образом за исключением того, что в пропиточный раствор не добавляли источник молибдена.

После пропитки катализаторы сушили при температуре 120°C с получением образцов, обозначенных далее как ПМ(MO)-X-Y, где ПМ – парамолибдат аммония, MO – оксид молибдена, X – содержание Mo в мас. %, Y – мольное отношение Ni/Mo (в случае, если оно отлично от 0.5). Расчетное содержание металлов и концентрации Ni и Mo, определенные методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, показали хорошее согласование между собой.

Показатель объемной прочности на раздавливание (ОПКР) для носителей определяли по методу Bulk Crushing Strength Shell SMS 1471 с помощью прибора Vinci Technologies (Франция).

Текстурные характеристики исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при –196°C с помощью Autosorb-6B-Kr (Quantachrome Instruments, США). Перед измерением все образцы подвергали термической дегазации при 350°C в течение 4 ч, а образцы катализаторов

предварительно прокаливали при 400°C для удаления хелатирующего агента. Удельную площадь поверхности ($S_{БЭТ}$) рассчитывали по методу БЭТ, объем микропор ($V_{\text{микро}}$) оценивали с помощью t-метода.

Исследование химического состава поверхности предварительно сульфидированных катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Германия). Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение AlK_{α} . Калибровку шкалы энергий связи производили методом внутреннего стандарта, используя $Al2s$ - и $Al2p$ -линии. Относительные концентрации элементов определяли на основании интегральных интенсивностей РФЭС линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов. Для количественного определения вклада атомов Mo и Ni в различном химическом окружении использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие с помощью пакета программ CasaXPS.

Кислотные свойства HZSM-23/ Al_2O_3 носителей и катализаторов изучали с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (ИК-Рy). Перед проведением измерений образцы катализаторов прокаливали при 400°C для удаления хелатирующего агента. Для съемки спектров использовали ИК-Фурье спектрометр Varian Scimitar 1000 (Varian Inc., США), снабженный вакуумной установкой. Для записи спектров образцы в виде таблеток до и после адсорбции пиридина откачивали при температуре 150°C. Концентрацию бренстедовских и льюисовских кислотных центров (БКЦ и ЛКЦ) рассчитывали по площадям сигнала при 1545 и 1445 cm^{-1} , используя молярные коэффициенты экстинкции, приведенные в работе Emeis и др. [17].

Микроскопические (ПЭМ) снимки получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония). До начала исследования предварительно сульфидированные образцы хранили под слоем *n*-гексана. Для количественной оценки средней длины и числа слоев в сульфидных частицах обрабатывали не менее пяти снимков с анализом более 100 частиц.

Тестирование каталитических свойств образцов проводили в проточном трубчатом реакторе при следующих условиях: $P = 3.5$ МПа, $T = 320\text{--}370^\circ\text{C}$, массовая скорость подачи сырья = 2.35 ч⁻¹, отношение $H_2/\text{сырье} = 450$ нм³/м³. Непосредственно перед испытанием катализаторы подвергали жид-

кофазному сульфидированию *in situ* по методике, описанной в [18]. Модельное сырье для испытаний представляло собой *n*-декан с добавлением диметилдисульфида (ДМДС), обеспечивающего постоянство химического состава катализаторов, и анилина, стабилизирующего каталитические показатели в условиях испытаний. ДМДС и анилин добавляли в количестве, эквивалентном содержанию серы и азота 500 и 15 ppm соответственно. Расчет конверсии *n*-декана, селективности в направлении изомеризации и выхода продуктов изо- C_{10} осуществляли на основании результатов хроматографического анализа газовых и жидких проб на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000. Продолжительность каждого испытания составляла не менее пяти суток. Для проверки стабильности каталитических показателей с течением времени в некоторых испытаниях в конце цикла возвращались к начальным условиям. Показатели в начале и в конце цикла показывали хорошую сходимость при превращении модельного сырья, содержащего ДМДС и анилин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные и кислотные свойства. В табл. 1 приведены текстурные и кислотные свойства носителей с разным соотношением цеолит/связующее.

Из рис. 1 видно, что при добавлении 40 мас. % связующего изотерма адсорбции носителя подобна изотерме адсорбции исходного цеолита. Более выраженные петли гистерезиса и распределение пор

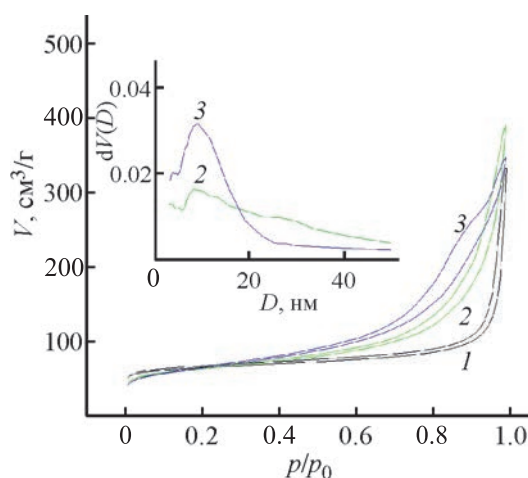


Рис. 1. Изотермы адсорбции и распределение пор по размерам (вставка) цеолита HZSM-23 (1) и HZSM-23/ Al_2O_3 носителей: Z60A40 (2), Z40A60 (3).

Таблица 1. Характеристика образцов носителей и катализаторов

Образец	Содержание цеолита, мас. %	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}^1$, см ³ /г	$V_{микро}^2$, см ³ /г	ОПКР, МПа	$C^2(БКЦ)$, мкмоль/г	$C(БКЦ)/C(ЛКЦ)$
HZSM-23	100	243	0.51	0.074	—	322	32.2
Z60A40	60	213	0.56	0.041	1.1	185	3.3
Z40A60	40	189	0.53	0.025	1.5	106	1.4
ПМ-7.8	40	152	0.42	0.013	не опр.	67	0.4
ПМ-12	40	149	0.38	0.006	не опр.	45	0.4

¹ Общий объем пор; ² Концентрация.

Таблица 2. Характеристики сульфидной фазы, рассчитанные из данных ПЭМ

Образец	ПМ-5.2	ПМ-7.8	ПМ-12	ПМ-12-0.4	ПМ-12-1	МО-12	ПМ-12-Z60
L , нм	4.4	4.5	4.6	4.8	4.4	3.8	5.9
$N_{слоев}$	2.0	1.9	2.3	1.9	1.8	1.7	2.5
$N_{част}/S$, нм ⁻²	26	35	48	40	48	49	102

по размерам появляются при введении 60 мас. % оксида алюминия. Снижение доли цеолита в составе носителей сопровождается снижением удельной поверхности и объема микропор, однако ведет к увеличению показателя ОПКР, что напрямую связано с увеличением содержания связующего, отвечающего за прочностные характеристики.

Кислотные характеристики носителей также зависят от соотношения цеолит/связующее, так как связующее является источником ЛКЦ, в то время как наиболее сильные БКЦ локализованы в объеме цеолитных кристаллов. В соответствии с этим увеличение доли связующего приводит к снижению концентрации БКЦ и увеличению доли ЛКЦ (табл. 1). Введение Ni и Mo и увеличение их концентрации ведет к снижению БКЦ носителя, что, наиболее вероятно, является следствием частичной блокировки микропор нанесенной фазой.

Исследование катализаторов методом ПЭМ. Характеристики сульфидной фазы, рассчитанные из снимков ПЭМ, представлены в табл. 2. Данные ПЭМ свидетельствуют о том, что сульфидные частицы располагаются преимущественно на γ -Al₂O₃, и только небольшая их часть присутствует на границе раздела цеолит–связующее и на поверхности цеолитов. Увеличение доли цеолита в носителе приводит к увеличению степени визуализации

сульфидных частиц на поверхности связующего. Помимо увеличения числа частиц на единицу площади оксида алюминия ($N_{част}/S$), для образца ПМ-12-Z60 наблюдается увеличение средней длины частиц (L) по сравнению с аналогичными показателями для образца ПМ-12.

Снижение концентрации никеля и молибдена, взятых в мольном соотношении 0.5 по отношению к друг другу, не приводит к заметным изменениям в морфологии сульфидных частиц, однако сопровождается снижением $N_{част}/S$. Образцы ПМ-12-0.4, ПМ-12 и ПМ-12-1, имеющие одно и то же содержание молибдена, но разные концентрации никеля, характеризуются близкими средними показателями L и $N_{част}/S$. Однако для образца ПМ-12-1 на снимках ПЭМ было отмечено появление областей, обогащенных никелем (рис. 2, область 1) и не содержащих частиц с морфологией, типичной для MoS₂ (рис. 2, область 2). Как видно из табл. 2, сульфидная фаза в катализаторе МО-12, приготовленном из оксида молибдена, характеризуется меньшей средней длиной и числом слоев ($N_{слоев}$) по сравнению с той, которая формируется в образце ПМ-12, полученном из парамолибдата аммония.

Исследование катализаторов методом РФЭС. Для всех сульфидированных образцов разложение спектров Mo3d дает три пика с энергиями связи

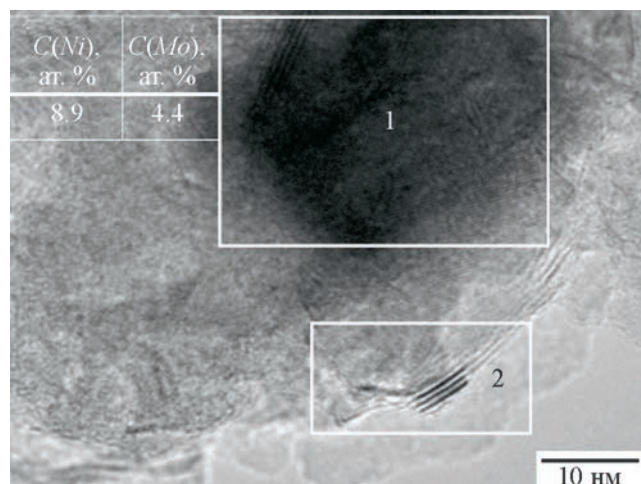


Рис. 2. ПЭМ-снимок образца ПМ-12-1 с данными EDX-анализа.

229.0, 230.5 и 232.7 эВ (табл. 3), что свидетельствует о наличии в составе катализаторов соединений, содержащих молибден в степенях окисления +4, +5 и +6 соответственно [19]. Пик при 229 эВ характерен для MoS_2 -фазы, тогда как пики при 230.5 и 232.7 эВ соответствуют молибдену в составе частично сульфидированной и несulfидированной фаз типа оксисульфид и MoO_3 (или NiMoO_4).

Разложение спектров $\text{Ni}2p$ на отдельные компоненты дает три пика с энергиями связи 852.7, 854.0 и 855.8 эВ (табл. 3), что свидетельствует о наличии индивидуальных сульфидов никеля, никеля в составе NiMoS -фазы и никеля в состоянии Ni^{2+} в кислородном окружении (в составе оксида, молибдата или алюмината никеля) [19, 20].

Спектры $\text{S}2p$ включают 2 компонента с энергиями связи 162.0 и 163.1 эВ, которые являются типичными для форм S^{2-} и S_2^{2-} . Соотношение $\text{S}_2^{2-}/\text{S}^{2-}$ во всех исследованных образцах составляет ≤ 0.05 , что свидетельствует о нахождении серы преимущественно в составе MoS_2 .

Содержание разных форм молибдена и никеля, рассчитанное из РФЭС спектров сульфидированных катализаторов, также приведено в табл. 3. Как показывают данные таблицы, для всех исследованных образцов (кроме ПМ-12-1) доля молибдена, входящего в состав MoS_2 , составляет около 70%, доля Mo^{+6} – не более 7%, от 22–26% приходится на молибден в состоянии +5. По сравнению с катализаторами серии ПМ образец, приготовленный из оксида молибдена, демонстрирует немного пониженное содержание MoS_2 за счет повышенной концентрации Mo^{+5} .

Анализ соотношения разных форм никеля показывает зависимость от соотношения Ni/Mo и предшественника молибдена. В образцах из парамолибдата была получена более высокая концентрация NiMoS -фазы по сравнению с образцом МО-12. Кроме того, повышение Ni/Mo до 1 и использование оксида молибдена вместо парамолибдата аммония сопровождается увеличением концентрации индивидуальных сульфидов никеля (табл. 3), что согласуется с данными EDX ПЭМВР (рис. 2). Концентрация NiMoS -фазы, рассчитанная с учетом концентрации никеля, снижена для образцов ПМ-12-0.4 и МО-12, что позволяет сделать заключение о меньшей степени модифицирования MoS_2 -фазы никелем в данных образцах.

Таблица 3. Данные РФЭС для сульфидных катализаторов

Катализатор / Параметр (%)	ПМ-12-0.4	ПМ-12	ПМ-12-1	МО-12	ПМ-12-Z60
Mo^{4+} (MoS_2)	74	71	80	68	72
Mo^{5+}	21	22	13	26	23
Mo^{6+}	5	6	7	6	5
NiMoS	62 (1.6) ¹	70 (2.8) ¹	60 (4.4) ¹	51 (2.0) ¹	65 (2.6) ¹
Ni_xS_y	13 (0.4) ²	9 (0.4) ²	14 (1.0) ²	26 (1.0) ²	14 (0.6) ²
Ni^{2+}	25	22	26	23	21

¹ Рассчитано как $C(\text{NiMoS}) \cdot C(\text{Ni})/100$, где $C(\text{NiMoS})$ – концентрация NiMoS по данным РФЭС, а $C(\text{Ni})$ – концентрация никеля в катализаторе в мас. %.

² Рассчитано как $C(\text{Ni}_x\text{S}_y) \cdot C(\text{Ni})/100$, где $C(\text{Ni}_x\text{S}_y)$ – концентрация Ni_xS_y по данным РФЭС, а $C(\text{Ni})$ – концентрация никеля в катализаторе в мас. %.

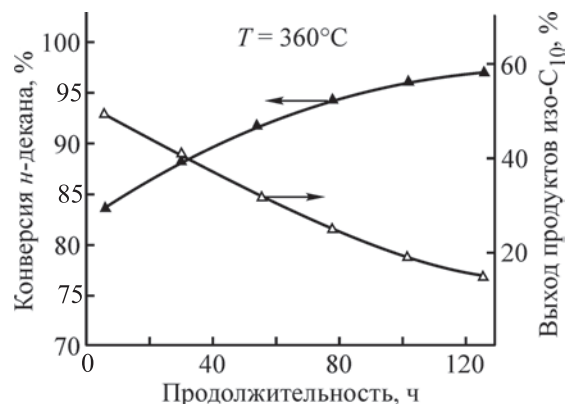


Рис. 3. Изменение каталитических показателей образца ПМ-12 в превращении *n*-декана с течением времени.

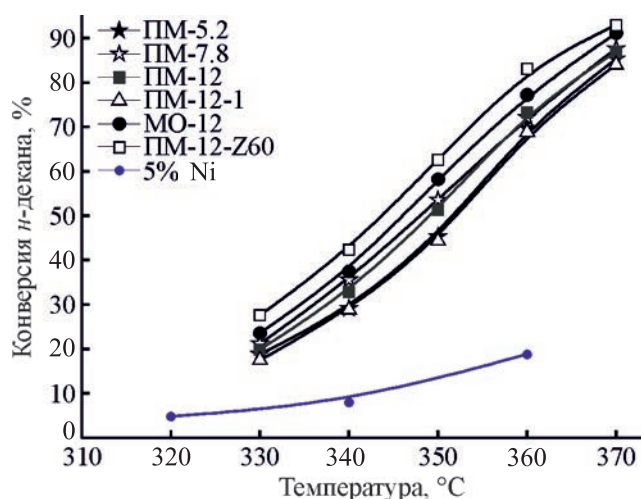


Рис. 4. Конверсия *n*-декана в зависимости от температуры реакции для разных NiMo/HZSM-23/Al₂O₃-катализаторов.

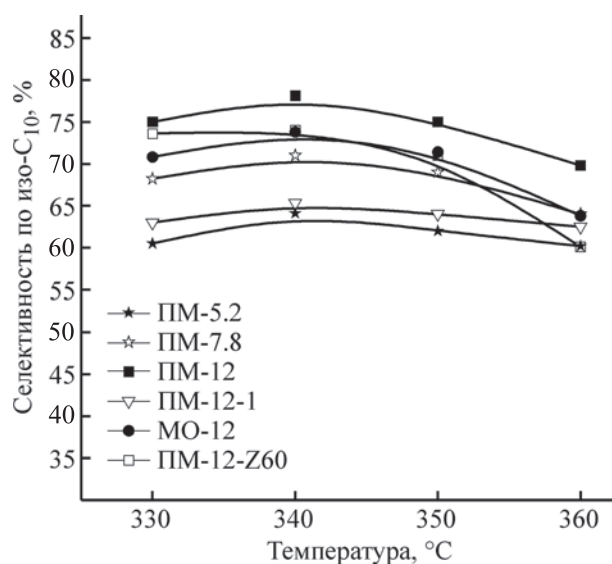


Рис. 5. Зависимость селективности по изо-C₁₀ от температуры для разных NiMo/HZSM-23/Al₂O₃ катализаторов.

Каталитические испытания в гидроизомеризации *n*-декана. Ввиду меньшей ГДГ-активности сульфидной NiMoS-фазы по сравнению с нанесенной платиной, для приготовления большинства образцов катализаторов использовали носитель Z40A60 с меньшим содержанием БКЦ, так как в этом случае ожидалось получить более сбалансированные между собой кислотную и ГДГ-функции катализатора. Тем не менее при превращении *n*-декана, содержащего ДМДС, в течение достаточно длительного периода наблюдался дрейф его конверсии, сопровождающийся снижением выхода изомеров (рис. 3). ДМДС является сульфидирующим агентом, и его присутствие в сырье предотвращает потерю серы. Для сокращения периода стабилизации каталитических показателей в модельное сырье стали добавлять анилин. Введение анилина позволяет повысить соотношение между количеством ГДГ и БКЦ за счет связывания анилина с ними. Аналогичный прием введения азотсодержащего соединения в состав модельного сырья был использован в работе [13] для подавления избыточного крекинга *n*-C₁₆ на катализаторе NiMo-USY-Al₂O₃.

Влияние состава NiMo/HZSM-23/Al₂O₃-образцов на их каталитические показатели в превращении модельного сырья, включающего добавки ДМДС и анилина, приведены на рис. 4, 5. Как показывает рис. 4, увеличение концентрации Ni и Mo, взятых в соотношении 0,5, обеспечивает возрастание конверсии *n*-декана при увеличении концентрации Mo от 5,2 до 7,8%, при дальнейшем увеличении концентрации Mo активность не изменяется. Поскольку нанесение металлов и увеличение их концентрации приводит к снижению концентрации БКЦ (табл. 1), низкая активность катализатора ПМ-5.2 может быть объяснена его слабой ГДГ-функцией, которая не может обеспечить олефинами все кислотные центры носителя. Во всем диапазоне исследованных концентраций металлов с соотношением Ni/Mo = 0,5 повышение содержания нанесенной фазы способствует получению более селективных катализаторов (рис. 5), что свидетельствует о большей степени сбалансированности ГДГ и кислотной функций.

Изменение соотношения Ni/Mo в пределах 0,4–0,7 не влияет на активность и селективность NiMo/HZSM-23/Al₂O₃-катализаторов, однако увеличение Ni/Mo до 1,0 сопровождается снижением обоих этих показателей (рис. 4, 5). Несмотря на то, что, согласно данным РФЭС, образец ПМ-12-1

содержит больше NiMoS-фазы, повышенное содержание индивидуальных сульфидов никеля и/или Ni^{2+} (табл. 3), по-видимому, ведет к дополнительному снижению кислотности за счет блокировки КЦ в каналах цеолита. При этом снижение селективности не связано с недостаточной обеспеченностью БКЦ центрами ГДГ, а, возможно, является следствием крекинга изомеризованных продуктов с участием сульфидов никеля. Возможность протекания таких превращений была показана нами при использовании в качестве катализатора образца 5% Ni, который при невысокой относительно биметаллических образцов активности (рис. 4) показал селективность по изомерам не выше 10%. Данный факт согласуется с работами [21, 22], в которых отмечалось, что нанесенные на оксид алюминия сульфиды никеля способны не только вести реакции дегидрирования и гидродеоксигенации, но и реакции крекинга *n*-алканов.

Как показывают данные ПЭМ и РФЭС, замена парамолибдата аммония на MoO_3 оказывает влияние на дисперсность и содержание NiMoS-фазы. С одной стороны, в образце МО-12 формируются более короткие сульфидные частицы, с другой – в данном катализаторе снижено содержание NiMoS-фазы и повышено содержание индивидуальных сульфидов никеля. Изменение фазового состава и дисперсности нанесенной фазы сопровождается увеличением активности и незначительным снижением селективности МО-12 относительно образца такого же химического состава, приготовленного с использованием парамолибдата аммония (рис. 4, 5). Ввиду того, что увеличение дисперсности сульфидных частиц не приводит к заметному изменению числа частиц на единицу площади (табл. 2), повышенная активность МО-12, вероятно, не связана с увеличением числа угловых центров, активных в реакциях гидрирования согласно [23]. Таким образом, изменение активности и селективности МО-12, возможно, обусловлено наличием в его составе дисперсных индивидуальных сульфидов никеля.

Как было отмечено выше, увеличение доли цеолита в составе носителя повышает содержание БКЦ в составе катализатора (табл. 1). Методом ПЭМ в образце ПМ-12-Z60 замечено также увеличение степени визуализации сульфидных частиц на связующем при сохранении низкой степени их визуализации на цеолитных кристаллах. Повышение кислотности носителя ожидаемо приводит к увеличению активности (рис. 4), но не сопровождается заметным снижением селективности (рис. 5), что позволяет предполагать, что соотношение между

ГДГ и кислотной функциями в катализаторах ПМ-12 и ПМ-12-Z60 существенно не изменяется. Данный факт может реализоваться в рассматриваемых образцах только в том случае, если в бифункциональный механизм вовлечены не все сульфидные частицы, а только их небольшая часть, расположенная на цеолитных кристаллах или в непосредственной близости от них, то есть только те, которые отвечают требованию «чем ближе, тем лучше». Согласно работам [24, 25], в которых исследовали факторы, определяющие активность и селективность бифункциональных катализаторов, помимо определенного соотношения между центрами разной природы, их близкое взаимное расположение является вторым фактором, обеспечивающим высокую селективность катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы физико-химические и каталитические свойства NiMo/HZSM-23/ Al_2O_3 образцов, отличающихся соотношениями Ni/Mo и цеолит/связующее, содержащих разные концентрации NiMoS-фазы, а также приготовленных с использованием разных предшественников молибдена. Показано, что оптимальной активностью и селективностью в превращении *n*-декана обладают образцы с Ni/Mo от 0.4 до 0.7 и концентрацией молибдена 12 мас. %. Снижение концентрации молибдена ведет к снижению и активности, и селективности, несмотря на увеличение кислотности, что позволяет предполагать лимитирование свойств кислотного компонента слабой ГДГ-функцией. Увеличение Ni/Mo до 1.0 также сопровождается снижением обоих каталитических показателей. Кроме того, согласно данным РФЭС высокое Ni/Mo способствует формированию индивидуальных сульфидов никеля и вхождению Ni^{2+} в состав несulfидных фаз. Замена парамолибдата аммония на MoO_3 ведет к повышению конверсии *n*-декана и увеличению дисперсности NiMoS фазы, но снижает ее концентрацию. В результате, как и в образце с Ni/Mo = 1, в катализаторе, полученном с использованием MoO_3 , возникает повышенная концентрация сульфидов никеля, наличие которых предположительно является одной из причин повышенного крекинга изомеризованных продуктов. Увеличение доли цеолита в составе HZSM-23/ Al_2O_3 носителя повышает активность за счет повышения брэнстедовской кислотности, однако не приводит к заметному снижению селективности. Отсутствие заметных изменений селективности предполагает сохранение соотношения между кислотными и ГДГ центрами

катализатора, расположенными в непосредственной близости друг от друга.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0037).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в настоящей работе.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Богомолова Татьяна Сергеевна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2173-1326>

Смирнова Марина Юрьевна, н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6156-012X>

Климов Олег Владимирович, в.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8089-2357>

Носков Александр Степанович, г.н.с., д.т.н., профессор, член-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7038-2070>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холода в России обострили проблему зимнего дизеля. Обзор // Интерфакс новости: интернет-изд., 20 окт. 2021 г. URL: <https://www.interfax.ru/business/798304> (дата обращения: 01.02.2022).
2. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Переработка нефти. ИТС 30–2017. М., Бюро НДТ, 2017. 635 с.
3. Ono Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes // *Catalysis Today*. 2003. V. 81. P. 3–16.
4. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Appl. Catal. A: General*. 2005. V. 293. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008>
5. Huybrechts W., Vanbutsele G., Houthoofd K.J., Bertinchamps F., Laxmi Narasimhan C.S., Gaigneaux E.M., Thybaut J.W., Marin G.B., Denayer J.F. M., Baron G.V., Jacobs P.A., Martens J.A. Skeletal isomerization of octadecane on bifunctional ZSM-23 zeolite catalyst // *Catalysis Letters*. 2005. V. 100. P. 235–242. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3461-6>
6. Камешков А.В., Гайле А.А. Получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами (Обзор) // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2015. Т. 29. С. 49–60. <https://doi.org/10.15217/issn1998984-9.2015.29.49>
7. Tan Y., Hu W., Du Y., Li J. Species and impacts of metal sites over bifunctional catalyst on long chain *n*-alkane hydroisomerization: a review // *Appl. Catal. A: General*. 2021. V. 611. 117916. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117916>
8. Pimerzin A.A., Roganov A.A., Verevkin S.P., Konnova M.E., Pilshchikov V.A., Pimerzin A.A. Bi-functional catalysts with noble metals on composite Al₂O₃-SAPO-11 carrier and their comparison with CoMoS one in *n*-hexadecane hydroisomerization // *Catalysis Today*. 2019. V. 329. P. 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.034>
9. Galperin L.B. Hydroisomerization of *n*-decane in the presence of sulfur: effect of metal–acid balance and metal location // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 209. P. 257–268. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00668-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00668-8)
10. Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С. Исследование гидроизомеризации дизельных фракций с различной концентрацией азотсодержащих соединений на бифункциональных катализаторах на основе ZSM-23 и неблагородных металлов // *Катализ в промышленности*. 2022. Т. 22. № 4. С. 66–74. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2022-4-66-74> [Bogomolova T.S., Smirnova M.Y., Klimov O.V., Noskov A.S. Studying the hydroisomerization of diesel fractions with different concentrations of nitrogen-containing compounds on bifunctional catalysts based on ZSM-23 and non-Noble metals // *Catalysis in Industry*. 2023. V. 15. № 2. P. 182–189]. <https://doi.org/10.1134/s2070050423020034>
11. Xing G., Liu S., Guan Q., Li W. Investigation on hydroisomerization and hydrocracking of C₁₅–C₁₈ *n*-alkanes utilizing a hollow tubular Ni-Mo/SAPO-11 catalyst with high selectivity of jet fuel // *Catalysis Today*. 2019. V. 330. P. 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.028>
12. Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Никульшин П.А., Андреева А.В., Кондрашев Д.О., Клейменов А.В., Храпов Д.В., Кубарев А.П. Катализатор изодепарафинизации и способ получения низкозастывающих дизельных топлив с его использованием. // Патент РФ № 2662934. 2017.
13. Pirngruber G.D., Maury S., Daudin A., Alspektor P.Y., Bouchy Ch., Guillon E. Balance between (de)hydrogenation and acid sites: comparison between sulfide-based and Pt-based bifunctional hydrocracking catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. P. 12686–12695. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01680>
14. Богомолова Т.С., Смирнова М.Ю., Климов О.В., Носков А.С. Катализатор изодепарафинизации дизельных фракций // Патент РФ № 2773377. 2022.

15. *Danilevich V.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Vatutina Y.V., Noskov A.S.* Novel eco-friendly method for preparation of mesoporous alumina from the product of rapid thermal treatment of gibbsite // *Superlattices and Microstructures*. 2018. V. 120. P. 148–160.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.025>
16. *Климов О.В., Корякина Г.И., Леонова К.А., Будуква С.В., Перейма В.Ю., Дик П.П., Носков А.С.* Способ приготовления катализатора гидроочистки углеводородного сырья // Патент РФ № 2534997. 2013.
17. *Emeis C.A.* Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts // *J. of Catalysis*. 1993. V. 141. P. 347–354.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
18. *Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Klimov O.V., Chesalov Y.A., Litvak G.S., Noskov A.S.* Activity and sulfidation behavior of the CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalyst: the effect of drying conditions // *Catalysis Today*. 2010. V. 149. P. 19–27.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.096>
19. *Liu F., Xu S., Cao L., Chi Y., Zhang T., Xue D.* A Comparison of NiMo/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods for hydrodesulfurization of dibenzothiophene // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 7396–7402.
<https://doi.org/10.1021/jp068482+>
20. *Han W., Nie H., Long X., Li M., Yang Q., Li D.* Effects of the support Brønsted acidity on the hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts // *Catalysis Today*. 2017. V. 292. P. 58–66.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.049>
21. *Wang G., Zhang S., Zhu X., Li C., Shan H.* Dehydrogenation versus hydrogenolysis in the reaction of light alkanes over Ni-based catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 86. P. 1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.025>
22. *Phimsen S., Kiatkittipong W., Yamada H., Tagawa T., Kiatkittipong K., Laosiripojana N., Assabumrungrat S.* Nickel sulfide, nickel phosphide and nickel carbide catalysts for bio-hydrotreated fuel production // *Energy Convers. Manag.* 2017. V. 151. P. 324–333.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.089>
23. *Liu B., Chai Y., Li Y., Wang A., Liu Y., Liu C.* Effect of sulfidation atmosphere on the performance of the CoMo/γ-Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of FCC gasoline // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 471. P. 70–79.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.017>
24. *Batalha N., Pinard L., Bouchy C., Guillon E., Guisnet M.J.* *n*-Hexadecane hydroisomerization over Pt-HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites // *J. Catal.* 2013. V. 307. P. 122–131.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.014>
25. *Chu H.Y., Rosynek M.P., Lunsford J.H.* Skeletal isomerization of hexane over Pt/H-beta zeolites: is the classical mechanism correct? // *J. Catal.* 1998. V. 178. P. 352–362.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2136>

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПЕНТАЭРИТРИТА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2024 г. Ю. Ф. Иванова^{1,*}, В. В. Емельянов¹, С. В. Леванова¹, Д. А. Фетисов¹,
В. А. Шакун¹, Е. Л. Красных¹

¹ Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

*E-mail: vaewa.yu@yandex.ru

Поступила в редакцию 5 июля 2023 г.

После доработки 20 января 2024 г.

Принята к публикации 18 апреля 2024 г.

На примере модельной реакции этерификации масляной кислоты пентаэритритом проведены комплексные исследования и рассмотрены варианты оптимизации процесса с целью снижения времени синтеза сложных эфиров пентаэритрита, уменьшения побочных реакций и смолообразования; аргументированы возможные способы выделения растворителя из реакционной массы. Установлено, что применение сульфолана или бифенила в качестве растворителя при катализе сульфокислотами (метан-или толуол-сульфокислота) позволяет сократить время контакта для достижения 50% конверсии по пентаэритриту до 2–8 мин при равных условиях по сравнению с режимом самокатализа (27–578 мин); при этом цветность реакционной массы, определенная по платино-кобальтовой шкале Хазена в соответствии со стандартом ИСО 2211-73, составляет 20–52 единиц против >9800 единиц Хазена в режиме самокатализа.

Ключевые слова: пентаэритрит, этерификация, смазочные материалы, селективность, растворители

DOI: 10.31857/S0028242124010068, **EDN:** OINOUV

Сложные эфиры на основе пентаэритрита и карбоновых кислот C_5 – C_{10} обладают уникальными эксплуатационными свойствами и являются основой синтетических масел пятой группы, которые обеспечивают надежную работу газотурбинных двигателей при жестких эксплуатационных режимах [1–8]. Основной метод их получения – реакция этерификации, которая может быть реализована в режиме самокатализа или в присутствии кислотных катализаторов. На схеме 1 показаны реакции получения моно- (1), ди- (2), три- (3) и тетраэфиров (4) пентаэритрита.

Основной проблемой при синтезе целевых продуктов является интенсивное смолообразование, вызванное протеканием побочных реакций: межмолекулярной дегидратации спиртов, их последующей этерификации, а также процессами деструкции получаемых сложных эфиров. Это приводит к снижению цветостабильности реакционных смесей, повышению их вязкости, что затрудняет дальнейшее выделение целевых эфиров пентаэритрита, приводит к нестабильности эксплуатационных характеристик смазочных масел.

Использование термического (100–150°C) варианта проведения процесса (самокаталитический режим), является очень длительным процессом, где время реакции может варьироваться на уровне 20–80 ч [9].

При гомогенном катализе обычно используют минеральные кислоты: ортофосфорную, серную, сульфокислоты, а также соли металлов карбоновых кислот (например, 2-этилгексаноаты олова). Их применение значительно сокращает время реакции, однако способствует образованию большого количества побочных продуктов [10–11].

Основным направлением исследований последнего десятилетия в мировой практике является возможность применения гетерогенных кислотных катализаторов различной природы: так, в работе [12] для этерификации полиолов использовали Amberlist-15, однако агрессивная реакционная среда в виде карбоновых кислот и маселогенных соединений неизбежно приводит к гибели полимерной матрицы рассматриваемого катализатора во время

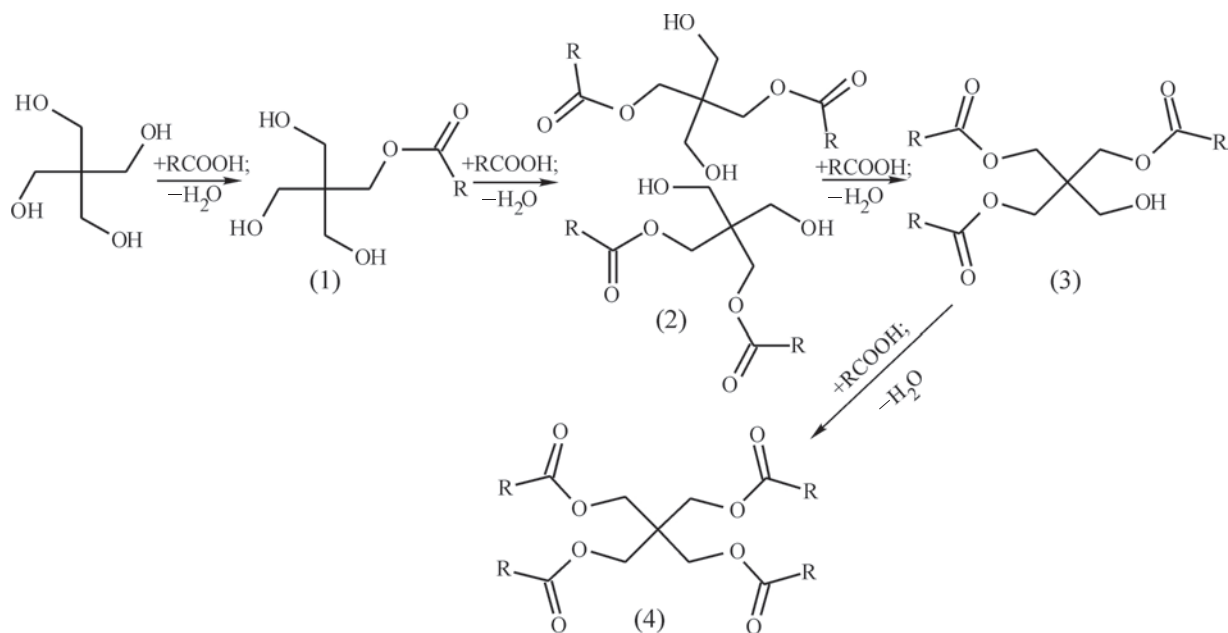


Схема 1. Схема синтеза сложных эфиров пентаэритрита.

процесса. Еще одним из вариантов гетерогенного катализа, дошедшего до промышленного получения сложных эфиров канифольных кислот, является оксид цинка, нанесенный на Fe_3O_4 . Показано, что этот катализатор эффективен при высоких температурах ($\sim 250^\circ\text{C}$), при которых, однако, проходит декарбоксилирование карбоновых кислот и другие побочные процессы, приводящие реакционную систему в осмоленное состояние [13, 14].

Другое интересное направление в современных поисках оптимизации процесса этерификации – это выбор реакционной среды, состоящей из органического субстрата, растворителя и катализатора. Из литературных данных [15, 16] известно, что структура и свойства растворителей оказывают влияние на ход процесса: они способны к ингибированию реакции или же, наоборот, усилению диссоциации катализатора; изменять механизмы взаимодействия реагирующих молекул. К сожалению, в настоящее время известное количество работ в данном направлении невелико, причем исследования в основном базируются на достаточно простых реакционных системах [17, 18]. Поэтому исследование процессов этерификации полиолов в условиях различных сред представляется весьма актуальной задачей.

Цель работы – исследование вариантов проведения процесса этерификации масляной кислоты пентаэритритом с использованием различных растворителей при самокаталитическом и каталитическом режимах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты и инертные растворители являлись коммерческими образцами. В качестве модельной системы была выбрана реакция этерификации масляной кислоты пентаэритритом. Выбор в пользу масляной кислоты был обусловлен ее экспериментальной доступностью: относительно низкой стоимостью, а также коротким временем хроматографического анализа исходных реагентов и продуктов реакции.

Вещества, использованные в качестве растворителей, – сульфолан, бифенил, дифенилоксид, хинолин, мезителен, псевдокумол и *N*-метил-2-пирролидон – подбирались с учетом их термостабильности в выбранном температурном диапазоне и различных показателей диэлектрической проницаемости.

В качестве гомогенных катализаторов были выбраны: ортофосфорная, *n*-толуолсульфокислота и метансульфокислота.

Чистота исходных реагентов и растворителей подтверждалась методом газовой хроматографии и находилась на уровне $>99\%$ (контроль ГЖХ). Исходный пентаэритрит (ОАО Метафракс) содержал в себе порядка 3–4 мас. % примесного дипентаэритрита. Очистку пентаэритрита проводили методом многократной перекристаллизации из бидистиллированной воды. После вакуумной осушки полиол подвергали сублимации, в результате чего удалось достичь чистоты 99.8% (ГЖХ).

Синтез проводили в открытом реакторе смешения, представляющем собой трехгорлую колбу, снабженную насадкой Дина–Старка, соединенной с холодильником Либиха, механическим перемешивающим устройством и пробоотборником. Интервал температур эксперимента 110–150°C с шагом в 10°C; температуру реакционной зоны поддерживали при помощи циркуляционного масляного термостата с точностью $\pm 0.15^\circ\text{C}$, теплоноситель – ПМС-200 (полиметилсилоксан). При этерификации использовали мольное соотношение спирта и масляной кислоты 1 : 8; количество растворителя 30 мас. %; количество катализатора составляло 1 мас. % на реакционную массу. Все исследования проводили до 50%-ной конверсии по пентаэритриту (для сравнения).

Анализ продуктов этерификации пентаэритрита проводили методом газовой хроматографии на приборе Кристалл 2000М, снабженном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с привитой неполярной фазой DB-1. Реакционные смеси растворяли в N-метилпирролидоне с последующим внесением *n*-алканов (в качестве стандарта) с предварительной калибровкой по пентаэритриту и целевым продуктам. Калибровочные коэффициенты для промежуточных продуктов реакции – моно-, ди-, триэфиров пентаэритрита – определяли, исходя из предположения об аддитивном вкладе кислотного фрагмента в молекулу пентаэритрита [19].

Для оценки достоверности калибровочных коэффициентов рассчитывали материальный баланс в каждой экспериментальной точке. Количество непрореагировавшей кислоты определяли титрометрически, а количество реакционной воды определяли расчетным методом, исходя из количества полученных сложных эфиров. Расхождения расчетного материального баланса и загруженного количества реагентов не превышали 2–3%.

Идентификация компонентов сложной реакционной смеси выполнена методом ГХ-МС на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенном капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м $\times$ 250 мкм $\times$ 0.25 мкм) HP-5MS (неподвижная фаза 5% дифенилполисилоксана + 95% диметилполисилоксана) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 эВ.

При идентификации впервые были получены данные для промежуточных моно-, ди-, три-

эфиров, не описанные в литературе – 70 *eV*, *m/z*, (структура, отн. %):

С4-моноэфир **207** ($M^{+} + 1$, 3); **206** (M^{+} , 0); **143** ($[M^{+}-CH_3O^{\bullet}; -CH_3OH]^+$, 20); **71** ($C_4H_7O^{+}$, 100); **57** ($C_4H_9^{+}$, 18); **43** ($C_3H_7^{+}$, 25).

С4-диэфир **276** (M^{+} , 0); **259** ($[M^{+}-OH^{\bullet}]^+$, 3); **257** ($[M^{+}; -H^{\bullet}; -H_2O]^+$, 3); **243** ($[M^{+}-H_2; -CH_3O^{\bullet}]^+$, 1); **228** ($[M^{+}-OH^{\bullet}; -CH_3O^{\bullet}]^+$, 20); **157** ($[M^{+}-OH^{\bullet}; -C_5H_{10}O_2]^+$, 10); **141** ($[M^{+}-C_5H_9O_2^{\bullet}; -H_2; -CH_3OH]^+$, 30); **71** ($C_4H_7O^{+}$, 100); **43** ($C_3H_7^{+}$, 20).

С4-триэфир **346** (M^{+} , 0); **328** ($[M^{+}-H_2O]^+$, 3); **313** ($[M^{+}-H_2; -CH_3O^{\bullet}]^+$, 2); **300** ($[M^{+}-CH_3OCH_3]^+$, 4); **287** ($[M^{+}-C_2H_5OCH_2]^+$, 17); **259** ($[M^{+}-C_4H_7O_2]^+$, 21); **243** ($[M^{+}-C_5H_{11}O_2]^+$, 11); **228** ($[M^{+}-CH_3OC_4H_7O_2]^+$, 25); **141** ($[M^{+}-CH_3OC_4H_7O_2; -C_4H_7O_2]^+$, 23); **71** ($C_4H_7O^{+}$, 100); **43** ($C_3H_7^{+}$, 25).

Цветность определяли по платинокобальтовой шкале Хазена в соответствии со стандартом ИСО 2211-73.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты исследований в режиме самокатализа для трех температур приведены в табл. 1.

По результатам исследований, приведенных в табл. 1, видно, что отсутствие растворителя (опыт 1) приводит систему к достаточно высокой степени окрашенности от оранжевого до темно-коричневого цвета (цветность >9800 единиц по Хазену), а также к сильному росту вязкости среды, что затрудняет удаление реакционной воды.

По этой же причине из дальнейших исследований были исключены N-метилпирролидон (опыт 2) и псевдокумол (опыт 3), поскольку на всем температурном интервале реакционная система подвергалась интенсивному осмолению, вплоть до образования черной высоковязкой смолы, не поддающейся качественному и количественному анализу.

Отмечено, что лучшие результаты: показатель цветности и время достижения 50% конверсии по пентаэритриту получены для трех растворителей: бифенил (опыт 6), дифенилоксид (опыт 7), сульфолан (опыт 8). Дифенилоксид был исключен из дальнейших исследований в связи со сложностью его выделения из реакционной массы.

Далее в среде выбранных растворителей, бифенила и сульфолана, проводили этерификацию при гомогенном катализе.

Таблица 1. Результаты этерификации масляной кислоты пентаэритритом в различных растворителях в режиме самокатализа

№ п/п	Условия	T, °C	Время достижения 50%-ной конверсии, мин	Содержание сложных эфиров пентаэритрита в реакционной смеси, мас. %				Цветность реакц. массы
				моно	ди	три	тетра	Ед. X
1	Без растворителя	110	578	43.03	37.4	16.61	2.92	9876
		120	333	47.22	36.2	14.30	2.26	10159
		150	27	76.40	20.51	2.63	0.45	17623
Растворители								
2	N-Метил-2-пирролидон	110	—	—	—	—	—	49713
3	Псевдокумол	110	1412	35.11	37.68	22.36	4.85	1113
		120	522	43.55	35.07	17.71	3.67	1348
		150	60	66.50	27.99	5.06	0.45	1903
4	Хинолин	110	600	39.79	39.44	18.20	2.57	189
		120	271	48.35	35.37	14.34	1.94	193
		150	45	71.62	24.30	3.84	0.24	506
5	Мезителен	110	3030	29.40	36.71	26.62	7.26	84
		120	1039	39.83	34.26	20.61	5.3	99
		150	96	68.16	27.60	4.25	0.00	199
6	Бифенил	110	1193	49.06	36.01	13.05	1.88	26
		120	356	51.50	35.6	11.34	1.53	27
		150	45	73.07	22.58	4.11	0.25	26
7	Дифенилоксид	110	1167	31.86	36.9	24.57	6.66	40
		120	420	45.93	36.5	15.19	2.29	42
		150	45	72.76	23.17	3.61	0.46	43
8	Сульфолан	110	1203	30.31	42.74	23.99	2.96	22
		120	522	42.99	36.31	18.46	2.25	26
		150	48	77.41	18.85	3.42	0.32	22

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что путем эффективного сочетания растворителя и гомогенного катализатора можно влиять на селективность получения сложных эфиров пентаэритрита. Цветность во всех случаях варьируется на уровне 20–52 единиц по Хазену.

На рис. 1 и 2 показаны зависимости времени достижения пятидесятипроцентной конверсии по пентаэритриту от температуры при гомогенном катализе в присутствии выбранных нами растворителей.

Лучшие результаты демонстрируют сульфокислоты (рис. 2). Пятидесятипроцентную конверсию по пентаэритриту в растворителях при катализе сульфокислотами можно достичь за 2–8 мин, в то

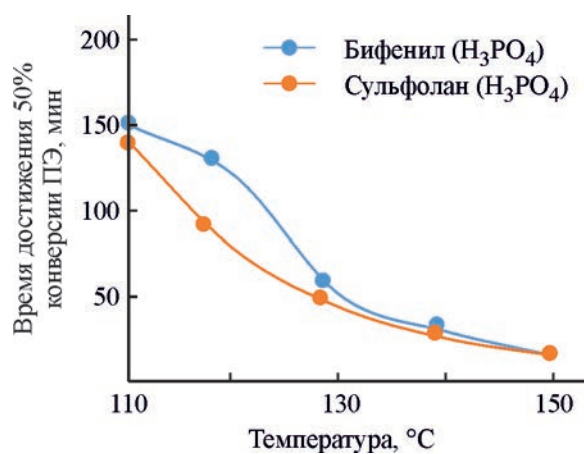
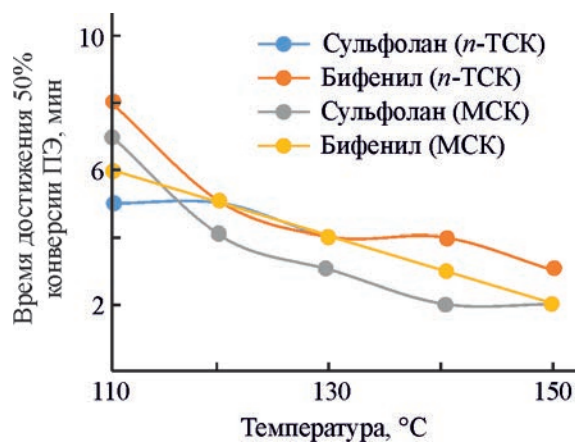
время как при катализе ортофосфорной кислотой это удастся осуществить за более длительный промежуток времени (15–150 мин).

Такая разница во времени реакции, очевидно, связана с различным поведением катализаторов в выбранных нами апротонных растворителях.

На основании литературных данных [20] известно, что большинство неводных растворителей обладают дифференцирующим действием, которое уменьшает силу кислот по сравнению с водой. Это объясняет закономерность хода процесса при использовании ортофосфорной кислоты – ортофосфорная кислота хуже диссоциирует в отсутствии водной среды.

Таблица 2. Результаты этерификации при гомогенном катализе в рекомендованных растворителях

Катализ – метансульфокислота (МСК)						
Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	Содержание сложных эфиров пентаэритрита в реакционной смеси, мас. %				Цветность
		моно	ди	три	тетра	
Бифенил	110	18.21	44.00	33.35	4.44	44
	120	33.40	42.28	21.97	2.34	42
	150	34.11	38.07	25.11	2.71	44
Сульфолан	110	27.55	44.11	25.80	2.55	20
	120	34.24	45.52	19.00	1.24	20
	150	42.96	44.53	11.75	0.75	25
Катализ – <i>n</i> -толуолсульфокислота (<i>n</i> -ТСК)						
Бифенил	110	37.37	40.82	19.89	1.93	49
	120	53.12	33.68	12.41	0.79	48
	150	48.02	39.82	11.46	0.71	52
Сульфолан	110	54.17	36.48	8.94	0.41	24
	120	50.13	40.33	9.15	0.38	25
	150	36.06	42.39	20.29	1.31	23
Катализ – ортофосфорная кислота						
Бифенил	110	40.04	41.39	16.87	1.69	26
	120	18.97	45.96	30.45	4.62	24
	150	70.27	26.12	3.44	0.17	50
Сульфолан	110	51.45	33	12.47	3.09	22
	120	23.92	42.32	26.66	7.1	22
	150	62.78	32.8	4.29	0.13	40

**Рис. 1.** Результаты, полученные при использовании выбранных растворителей и ортофосфорной кислоты.**Рис. 2.** Результаты, полученные при использовании выбранных растворителей и сульфокислот.

Известно также, что в среде сульфонов серосодержащие катализаторы ведут себя более активно по сравнению с какими-либо другими катализаторами [21]. В нашем случае это объясняет высокую активность сульфокислот в сочетании с сульфоланом.

Отметим, что, хотя сульфокислоты и показывают сравнительно схожие результаты, однако пара-толуолсульфокислота обладает меньшей стабильностью в рассмотренных системах по сравнению с метансульфоновой кислотой в связи с возможным протеканием реакции гидролиза в кислой среде при нагревании, проходящей по следующей схеме:

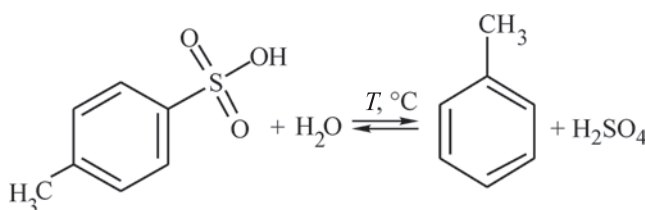


Схема 2. Гидролиз *p*-толуолсульфокислоты.

Это подтверждается обнаруженными следовыми количествами толуола на хроматограммах, из чего следует, что предпочтительней в данном процессе использование метансульфокислоты.

Важной проблемой при использовании растворителей является разработка эффективного метода выделения растворителя и его дальнейшее использование. Учитывая, что рекомендованные нами растворители имеют достаточно высокие температуры кипения (бифенил – 255°C, сульфолан – 285°C), становится очевидным, что процесс выделения их из реакционной смеси будет сопряжен с высокими энергозатратами при использовании процессов ректификации или вакуумных отгонок. В случае с бифенилом установлено, что он легко кристаллизуется из реакционной массы при комнатной температуре. Сульфолан хорошо смешивается с водой, что открывает возможности для проведения эффективной очистки экстракционными методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований предложен новый комплексный подход к синтезу сложных эфиров пентаэритрита, базирующийся на синергии растворителей и катализаторов. В ходе работы можно сделать следующие заключения:

1. Условия процесса этерификации были оптимизированы путем комбинирования сред растворитель–катализатор, существенно подавляющих процессы смолообразования, сохраняя при этом возможность катализа реакции.

2. В присутствии выбранных растворителей и гомогенных катализаторов (сульфокислот) процесс образования эфиров протекает со значительным увеличением скорости – время достижения полуконверсии пентаэритрита снижается до 2–8 мин; цветность по Хазену 20–52 единиц.

3. Из ряда растворителей для процесса рекомендованы среды бифенила и сульфолана в комплексе с гомогенными катализаторами. При использовании данных соединений возможно эффективное извлечение бифенила из реакционной среды путем его кристаллизации при комнатной температуре; система, содержащая сульфолан, при добавлении воды расслаивается, и создается двухкомпонентная система, имеющая перспективу при определенных условиях отделять фазу, содержащую сульфолан, непрореагировавшую карбоновую кислоту, катализатор и продукты неполного замещения пентаэритрита с вовлечением их в рецикл процесса.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванова Юлия Федоровна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-3508-6032>

Емельянов Владимир Владимирович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6228-5713>

Красных Евгений Леонидович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3886-1450>

Фетисов Дмитрий Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5438-2919>

Леванова Светлана Васильевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2539-8986>

Шакун Владимир Андреевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2682-3024>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Razzouk A., Mokbel I., Garcia J., Fernandez J., Msakni N., Jose J. Vapor pressure measurements in the range 10^{–5} Pa to 1 Pa of four pentaerythritol esters. Density and

- vapor–liquid equilibria modeling of ester lubricants // *Fluid Phase Equilibria*. 2007. V. 260. № 2. P. 248–261. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.029>
2. Nur A.M.A., Robiah Y., Umer R., Nurin W.M.Z. Temperature effect on tribological properties of polyol ester-based environmentally adapted lubricant // *Tribology Intern.* 2016. V. 93. P. 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.09.014>
 3. Quinchia L.A., Delgado M.A., Reddyhoff T., Gallegos C., Spikes H.A. Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers // *Tribology Intern.* 2014. V. 69. P. 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.08.016>
 4. Lin L., Kedzierski M.A. Density and viscosity of a polyol ester lubricant: measurement and molecular dynamics simulation // *Intern. J. of Refrigeration*. 2020. V. 118. P. 188–201. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2020.07.004>
 5. Vithya P., Sriram G., Arumugam S. Influence of biodegradable refrigeration oil in household refrigerator compressor: an experimental and tribological investigation // *J. of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2021. V. 7. № 82. P. 1–18. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00514-7>
 6. Тонконогов Б.П., Попова К.А., Хурумова А.Ф. Перспективы применения сложных эфиров отечественного производства в качестве основ масел для авиационной техники // *Труды РГУ им. И.М. Губкина*. 2015. Т. 278. № 1. С. 109–120.
 7. Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А. Продукты оксосинтеза в производстве сложноэфирных смазочных масел // *Научно-технический вестник ОАО НК РОСНЕФТЬ*. 2016. № 45. С. 74–81.
 8. Файзуллина С.Р., Буйлова Е.А., Недопекин Д.В., Аминова Г.К. Синтез и свойства некоторых эфиров пентаэритрита // *Башкирский хим. журн.* 2016. Т. 23. № 3. С. 41–44.
 9. Емельянов В.В., Красных Е.Л., Фетисов Д.А., Леванова С.В., Шакунов В.А. Особенности синтеза сложных эфиров пентаэритрита и алифатических карбоновых кислот изомерного строения // *Тонкие химические технологии*. 2022. Т. 17. № 1. С. 7–17. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-1-7-17>
 10. Nowicki J., Stańczyk D., Drabik J., Mosio-Mosiewski J., Woszczyński P., Warzala M. Synthesis of fatty acid esters of selected higher polyols over homogeneous metallic catalysts // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2016. V. 93. P. 973–981. <https://doi.org/10.1007/s11746-016-2840-7>
 11. Sun L., Zhu L., Xue W., Zeng Z. Kinetics of *p*-toluene-sulfonic acid catalyzed direct esterification of pentaerythritol with acrylic acid for pentaerythritol diacrylate production // *Chemical Engineering Communications*. 2020. V. 207. № 3. P. 331–338. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1592750>
 12. Oh J., Yang S., Kim C., Choi I., Kim J.H., Lee H. Synthesis of biolubricants using sulfated zirconia catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2013. V. 455. P. 164–171. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.01.032>
 13. Yu S., Zhang H. Preparation of rosin pentaerythritol ester over an Fe₃O₄ supported ZnO catalyst // *Catalysis Letters*. 2020. V. 150. P. 3359–3367. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03237-5>
 14. Mardiah M., Samadhi T.W., Wulandari W., Aqsha A., Situmorang Y.A., Indarto A. Recent progress on catalytic of rosin esterification using different agents of reactant // *AgriEngineering*. 2023. V. 5. P. 2155–2169. <https://doi.org/10.3390/agriengineering5040132>
 15. Jiang S., Zeng Z., Xue W., Mao Z., Wang Y. Physical properties of deep eutectic solvents based on *p*-toluene sulfonic acid and employment as catalyst. // *Chemical Engineering Communications*. 2021. V. 210. P. 34–46. <https://doi.org/10.1080/00986445.2021.2001456>
 16. Camp D., Harvey P.J., Jenkins I.D. The effect of solvent polarity on the rate of the Mitsunobu esterification reaction // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. № 23. P. 3932–3938. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.04.035>
 17. Suarez-Escobedo L., Gotor-Fernandez V. Solvent role in the lipase-catalysed esterification of cinnamic acid and derivatives. Optimisation of the biotransformation conditions // *Tetrahedron*. 2021. V. 81. 131873. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131873>
 18. Zeng Q., Song Z., Qin H., Cheng H., Chen L., Pan M., Heng Yi., Qi Z. Ionic liquid [BMIm][HSO₄] as dual catalyst-solvent for the esterification of hexanoic acid with *n*-butanol // *Catalysis Today*. 2020. V. 339. P. 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.052>
 19. Иванова Ю.Ф., Емельянов В.В., Леванова С.В., Шакунов В.А., Красных Е.Л. Газохроматографический анализ и идентификация эфиров пентаэритрита // XXVI Всероссийская конф. молодых химиков (с международным участием): тезисы докладов. 2023. С. 280.
 20. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. 3-е изд., испр. Москва: Химия, 1976. 488 с.
 21. Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М., Семенов Л.В. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб: Химиздат, 1998. 144 с.

УДК 544.478.02+544.478.1+544.478.01+544.478.41+544.478.42

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ *n*-ГЕКСАНА НА ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАТИНО-ОЛОВЯННЫХ КОНВЕРТЕРАХ

© 2024 г. А. С. Федотов^{1,*}, Д. Ю. Грачев¹, М. В. Цодиков¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alexey.fedotov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 12 октября 2023 г.

После доработки 30 ноября 2024 г.

Принята в печать 18 апреля 2024 г.

Проведены предварительные опыты по определению потенциальной возможности и первичной оценке эффективности применения каталитических платино-оловянных конвертеров для прямого превращения *n*-гексана в метилциклопентан. Обнаружено, что на синтезированном нами конвертере при температуре 450°C и объемной скорости подачи *n*-гексана ~32 ч⁻¹ конверсия сырья составляет ~34%, выход метилциклопентана относительно жидких продуктов ~6% (общий выход с учетом коксообразования ~4%), а селективность по метилциклопентану относительно жидких продуктов ~87% (общая селективность с учетом коксообразования ~13%). Количество побочного бензола составляло менее 1%. Степень зауглероживания конвертера за время эксперимента не превышала 2.5% на исходный вес катализатора.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, пористые катализаторы, платина, олово, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, дегидрирование, *n*-гексан, метилциклопентан

DOI: 10.31857/S0028242124010074, EDN: OIKEVL

В настоящее время платино-оловянные катализаторы широко изучаются в различных реакциях превращения алканов. Как оказалось, добавление олова к платине оказывает промотирующий эффект, поскольку размер платиновых ансамблей и прочность связи хемосорбированных углеводородов с активными центрами можно изменять содержанием олова в образующемся сплаве [1, 2]. Предположительно, причиной наблюдаемых эффектов является геометрический фактор, обусловленный взаимодействием между платиной и вторым металлом [3–8].

С целью сопоставления структурно-размерных факторов биметаллических катализаторов на основе Pt с их каталитическими свойствами в

реакциях дегидрирования углеводородов, в работах [9–11] были изучены специально синтезированные Pt–Sn-катализаторы с четко идентифицированными биметаллическими фазами. В результате опытов было обнаружено, что в реакциях дегидрирования *n*-гексана такие катализаторы проявляли заметную стабильность; одновременно с этим маршруты образования бензола и гидрогенолиз были значительно подавлены [9].

В настоящей работе приведены предварительные результаты исследования процесса дегидрирования *n*-гексана в метилциклопентан на пористом керамическом каталитическом конвертере, приготовленном с применением метода высокотемпературного компактирования на основе α -Al₂O₃, модифицированного путем осаждения биметаллической платино-оловянной системы. С целью сравнения данные нового платино-оловянного конвертера сопоставлены с результатами, полученными на монометаллическом вольфрамовом конвертере, ранее успешно зарекомендовавшем себя в реакциях дегидрирования алкилароматических углеводородов [10].

Сокращения:

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез;

ЗГ – золь-гель метод;

ОЧ – октановое число;

МЦП – метилциклопентан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использовали пористые керамические каталитические конвертеры трубчатой конфигурации, полученные с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Образцы конвертеров изготовлены на основе корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с диаметром пор 1–5 мкм и пористостью ~50%. Выбор в пользу таких конвертеров был обусловлен относительной инертностью их состава в изучаемых химических превращениях. Данный подход давал возможность легко оценивать активность тех или иных каталитических систем, наносимых на поверхность синтезированных образцов золь-гель методом.

В результате модификации корундовых конвертеров каталитическими покрытиями с применением золь-гель метода получены образцы, составы которых указаны в табл. 1.

С устройством лабораторной установки и оригинального каталитического мембранного реактора, а также с характеристиками и способами приготовления конвертеров, методиками осуществления экспериментов, методиками компонентного анализа продуктов реакции и методиками расчетов основных параметров изучаемого процесса можно ознакомиться в следующих наших публикациях [11–13].

Для идентификации жидких компонентов использовали газожидкостной хроматограф Кристаллюкс-4000М (производство «Мета-хром», Россия), снабженный детектором ПИД и капиллярной хроматографической колонкой Thermo Scientific TR-5MS 15 м × 0.25 мм × 0.25 мкм. Температурный режим работы устройства: 50°C (5 мин), $T_{\text{дет}} = 200^\circ\text{C}$, $T_{\text{кол}} = 30^\circ\text{C}$, $T_{\text{инж}} = 200^\circ\text{C}$, $P_{\text{инж}} = 1.3$ бар, деление потока 1/200, газ-носитель – гелий (ТУ 0271-001-45905715-02).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, процесс дегидрирования линейных алканов с цепью C_6 и более преимущественно протекает по маршруту дегидроциклизации и легко продолжается до образования устойчивых ароматических соединений. По этой причине *n*-гексен, применяющийся в качестве компонента высокооктановых моторных топлив и полупродукта при производстве изопрена и высших жирных спиртов, в промышленности получают не напрямую, а олигомеризацией этилена и термическим крекингом парафинов. Тем не менее при дегидрировании *n*-гексана возможно получение с заметным выходом другого, не менее ценного продукта, а именно метилциклопентана. Метилциклопентан является востребованным экстрагентом и весьма перспективным заменителем этанола в бензине, поскольку, с одной стороны, имеет сопоставимое с этанолом октановое число, равное 103 (ОЧ *n*-гексана составляет всего 21), а с другой – его удельная энергетическая плотность составляет 46.8 МДж/кг, что в 1.6 раза выше, чем у этанола (29.7 МДж/кг). Кроме того, метилциклопентан хорошо смешивается с бензином [14–16].

В результате проведенных исследований дегидрирования *n*-гексана на конвертерах состава Pt–Sn/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗГ) обнаружена высокая селективность синтезированного катализатора по метилциклопентану, сопоставимая со значениями для процессов получения биотоплив из лигноцеллюлозы [17]. Данные компонентного состава жидких продуктов, образующихся в соответствии со схемой реакции (схема), приведены в табл. 2.

Установлено, что эффективный температурный диапазон процесса ограничен примерно пятьюдесятью градусами; при этом оптимальной является температура около 450°C. Как показал экспери-

Таблица 1. Содержание компонентов образцов, полученных модификацией корундового конвертера с применением золь-гель метода, мас. %

Обозначение образца	Нанесенные компоненты			Конвертер
	WO_3		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
W/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗГ)	0.05		4.25	95.70
	Pt	Sn	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Pt–Sn/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЗГ)	0.09	0.25	4.76	94.90

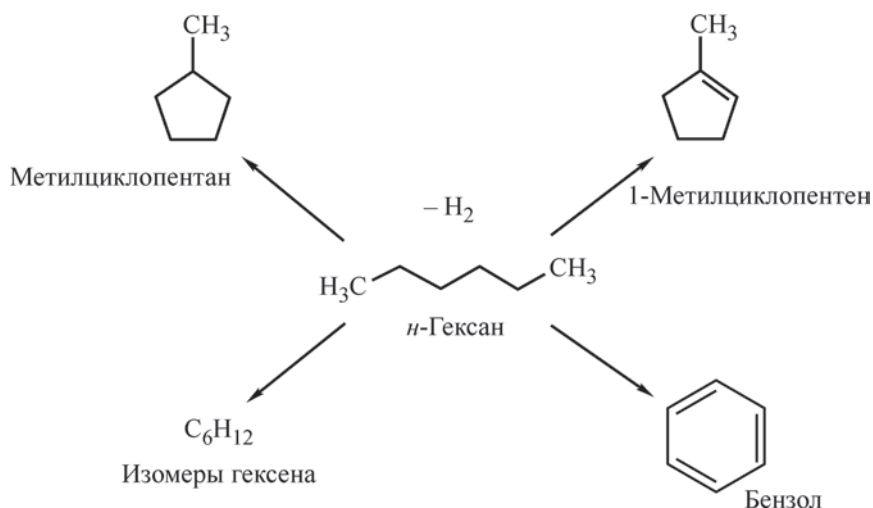


Схема. Возможные направления превращения *n*-гексана в процессах дегидрирования и дегидроциклизации.

Таблица 2. Содержание компонентов в жидком продукте процесса дегидрирования *n*-гексана на каталитических конвертерах состава Pt–Sn/ α -Al₂O₃ (3Г) и W/ α -Al₂O₃ (3Г) при температуре 450°C и различных объемных скоростях подачи сырья

Состав конвертера	Pt–Sn/ α -Al ₂ O ₃ (3Г)			W/ α -Al ₂ O ₃ (3Г)		
	0.2	0.4	0.8	0.2	0.4	0.8
Подача <i>n</i> -гексана, мл/мин						
Объемная скорость подачи <i>n</i> -гексана, ч ^{–1}	16	32	64	16	32	64
Продукты	Содержание, %			Содержание, %		
<i>n</i> -Гексан	93.6	92.9	95.5	96.7	97.1	97.7
Изомеры гексена*	0.7	0.7	0.4	0.8	0.6	0.5
Метилциклопентан	5.3	6.1	3.9	2.2	2.1	1.6
1-Метилциклопентен	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1
Бензол	0.3	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2

* К гексенам относятся 17 изомерных углеводородов, в том числе *цис*- и *транс*-изомеры, однако их идентификация хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическим методами является весьма сложной задачей. По этой причине в табл. 2 указано общее содержание гексеновой фракции.

мент, при этой температуре и объемной скорости подачи *n*-гексана ~32 ч^{–1} конверсия сырья составляет ~34%, выход метилциклопентана относительно жидких продуктов ~6% (общий выход с учетом коксообразования ~4%), а селективность по МЦП относительно жидких продуктов ~87% (общая селективность с учетом коксообразования ~13%). Интересно отметить, что количество нежелательного бензола оказалось весьма незначительным, менее 1%, что говорит о скорой десорбции продуктов дегидрирования с активных центров катализатора.

За время эксперимента, составляющее ~40 мин, выход углеродных отложений не превышал 2.5% на исходный вес конвертера.

Обнаружено, что эффективность образца состава W/ α -Al₂O₃ (3Г) оказалась приблизительно в три раза ниже (табл. 2), что, согласно [18], связано с меньшей активностью вольфрама относительно платины в реакциях дегидрирования. Осуществление процесса при температурах ниже 460°C для обоих конвертеров не представляет практического интереса в силу чрезвычайно малой доли превра-

щения субстрата, что также значительно снижает точность идентификации компонентов продуктовой смеси и обсчет опытных данных на их основе; повышение же температуры сверх 500°C практически полностью переориентирует процесс на реакции крекинга и глубокой термической деструкции углеродного скелета. Это целиком нивелирует выход ценных продуктов в результате их превращения в водород, метан и углерод.

Предположительно повышенная селективность платино-оловянных катализаторов, по сравнению с вольфрамсодержащими, в процессах дегидрирования объясняется структурным фактором, или так называемым ансамблевым эффектом, возникающим при разбавлении активного компонента – платины – относительно инертным оловом. В этом ключе роль частиц олова, окружающих платиновый кластер, состоит в ускорении десорбции продуктов реакции, препятствующей их дальнейшему превращению. Принимая во внимание то, что образующиеся гексены являются промежуточными соединениями по маршруту их дальнейшей ароматизации, отсутствие заметных количеств бензола в продуктах указывает на облегченную десорбцию молекул в приведенных условиях.

На рис. 1 представлены электронные снимки участка поверхности рабочих образцов, на которых заметно распределение соответствующих активных частиц по поверхности корундового носителя [10, 11, 13]. Вклад носителя также немаловажен в аспекте повышения доли реакций дегидроциклизации, в результате которых и образуется метилциклопентан. Вероятной причиной наблюдаемых

эффектов, как и в случае с оловом, является облегченная десорбция продуктов при использовании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, оксид магния, являющийся связующим компонентом в составе керамического материала конвертера, также способствует направлению процесса по данному маршруту.

ВЫВОДЫ

Ввиду того что процессы дегидрирования *n*-гексана сильно осложнены побочными реакциями деструкции углеродного скелета, нами были осуществлены предварительные эксперименты по изучению особенностей их протекания в каналах оригинального платино-оловянного конвертера, полученного комбинацией самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и золь-гель метода.

В результате на синтезированном конвертере была показана возможность прямого получения ценного продукта – метилциклопентана, при этом образование более термодинамически устойчивого побочного бензола оказалось весьма незначительным. Это говорит в пользу высокой селективности синтезированных платино-оловянных конвертеров в реакции дегидроциклизации углеводородов за счет ускоренной десорбции продуктов дегидрирования с активных центров катализатора.

В свою очередь, монометаллический вольфрамсодержащий конвертер, ранее весьма успешно применявшийся нами в процессах дегидрирования алкилароматических углеводородов, оказался приблизительно в три раза менее активным, что также коррелирует с известными публикациями.

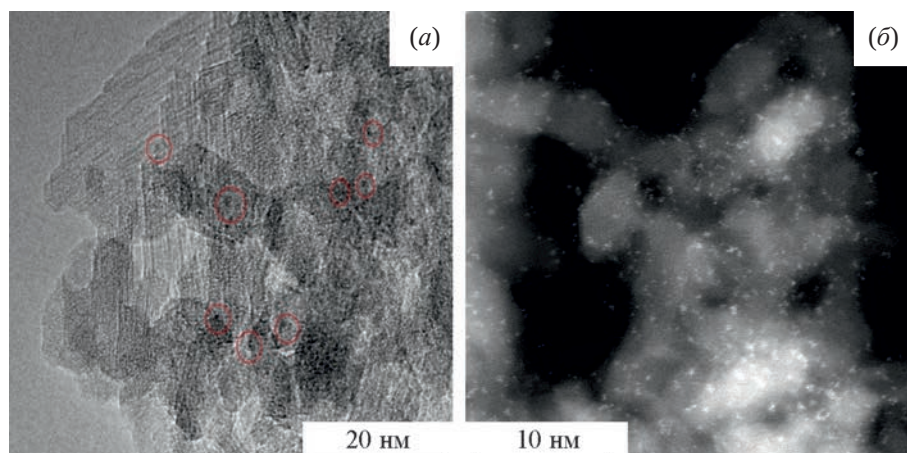


Рис. 1. Данные просвечивающей электронной микроскопии по распределению нанесенных активных частиц Pt-Sn (а) и W (б) на поверхности соответствующих конвертеров.

Таким образом, учитывая высокую рыночную стоимость платины относительно прочих металлов, приоритет выбора тех или иных катализаторов для осуществления процессов дегидрирования углеводородов в конечном итоге является вопросом готовности конечного потребителя переплачивать за разницу в выходных характеристиках получаемого продукта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность коллегам из ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, а именно: к.т.н. Капустину Роману Дмитриевичу, к.т.н. Уварову Валерию Ивановичу и чл.-корр. Алымову Михаилу Ивановичу за вклад в осуществление работы путем проведения синтеза пористой керамической трубчатой подложки на основе α - Al_2O_3 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Пер. №: 121040600134-2, Тема 5. «Глубокая комплексная переработка углеводородного сырья: научные основы создания новых материалов и процессов с использованием нанотехнологий»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Цодиков М.В. является членом редколлегии журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Федотов Алексей Станиславович, к.х.н., доц., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8550-7921>

Грачёв Данил Юрьевич, асп., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4548-6051>

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cortright R.D., Dumesic J.A. Microcalorimetric, spectroscopic, and kinetic studies of silica supported

- Pt and Pt/Sn catalysts for isobutane dehydrogenation // J. of Catalysis. 1994. V. 148. № 2. P. 771–778. <https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1263>
2. Shi B.C., Davis B.H. Alcohol dehydration: mechanism of ether formation using an alumina catalyst // J. of Catalysis. 1995. V. 157. № 2. P. 359–367. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1301>
3. Meriaudeau P., Naccache C., Thangaraj A., Bianchi C.L., Carli R., Narayanan S. Studies on Pt_xIn_y bimetallics in NaY: I. Preparation and characterization // J. of Catalysis. 1995. V. 152. № 2. P. 313–321. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1085>
4. Mériaudeau P., Thangaraj A., Dutel J.F., Gelin P., Naccache C. Studies on Pt_xIn_y bimetallics in NaY: II. Further characterization results and catalytic properties // J. of Catalysis. 1996. V. 163. № 2. P. 338–345. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0335>
5. Jablonski E.L., Castro A.A., Scelza O.A., de Miguel S.R. Effect of Ga addition to $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the activity, selectivity and deactivation in the propane dehydrogenation // Applied Catalysis A: General. 1999. V. 183. № 1. P. 189–198. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00058-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00058-7)
6. Romero T., Arenas B., Perozo E., Bolívar C., Bravo G., Marciano P., Scott C., Pérez M.J., Zurita, Goldwasser J. A study of the platinum–gallium catalytic system // J. of Catalysis. 1990. V. 124. № 1. P. 281–285. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90123-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90123-2)
7. Passos F.B., Schmal M., Vannice M.A. Effect of In and Sn on the adsorption behavior and hydrogenolysis activity of $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // J. of Catalysis. 1996. V. 160. № 1. P. 106–117. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0128>
8. Passos F.B., Aranda D.A.G., Schmal M. Characterization and catalytic activity of bimetallic $\text{Pt-In}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // J. of Catalysis. 1998. V. 178. № 2. P. 478–488. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2173>
9. Llorca J., Homs N., Fierro J.L.G., Sales J., Ramírez de la Piscina P. Platinum–tin catalysts supported on silica highly selective for *n*-hexane dehydrogenation // J. of Catalysis. 1997. V. 166. № 1. P. 44–52. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1497>
10. Федотов А.С., Грачёв Д.Ю., Капустин Р.Д., Алымов М.И., Цодиков М.В. Дегидрирование кумола в АМС на пористых керамических вольфрамсодержащих конвертерах // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 5. С. 735–744. [Fedotov A.S., Bagdatov R.A., Grachev D. Yu., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Alymov M.I., Paul S., Tsodikov M.V. Composition and preparation method of rhenium- and tungsten-containing porous ceramic converters influence on the cumene dehydrogenation to α -methylstyrene process specific features // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 6. P. 660–671]. <https://doi.org/10.1134/S0965544122040090>

11. *Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Yaroslavtsev A.B.* Hydrogen production in catalytic membrane reactors based on porous ceramic converters // *Processes*. 2022. V. 10. № 10. P. 2060.
<https://doi.org/10.3390/pr10102060>
12. *Fedotov A.S., Uvarov V.I., Tsodikov M.V., Paul S., Simon P., Marinova M., Dumeignil F.* Production of styrene by dehydrogenation of ethylbenzene on a [Re, W]/ γ -Al₂O₃ (K, Ce)/ α -Al₂O₃ porous ceramic catalytic converter // *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. 2021. V. 160. P. 108265.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108265>
13. *Федотов А.С., Грачёв Д.Ю., Багдатов Р.А., Цодиков М.В., Уваров В.И., Капустин Р.Д., Поль С., Дюменьиль Ф.* Особенности протекания процесса дегидрирования этилбензола в стирол на пористых керамических конвертерах, содержащих рений и вольфрам // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 2. С. 250–261.
<https://10.31857/S0028242123020090>
[*Fedotov A.S., Grachev D. Yu., Bagdatov R.A., Tsodikov M.V., Uvarov V.I., Kapustin R.D., Paul S., Dumeignil F.* Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over rhenium-and tungsten-containing porous ceramic converters // *Petrol. Chemistry*. 2023. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123030143>].
14. Knocking characteristics of pure hydrocarbons: developed under American Petroleum Institute Research Project 45 // ASTM special technical publication. ASTM, 1958.—P. 96.
15. *Good W.D., Smith N.K.* Enthalpies of combustion of toluene, benzene, cyclohexane, cyclohexene, methylcyclopentane, 1-methylcyclopentene, and *n*-hexane // *J. Chem. Eng. Data*. 1969. V. 14. P. 102–106.
<https://doi.org/10.1021/jc60040a036>
16. *Chao J., Rossini F.D.* Heats of combustion, formation, and isomerization of nineteen alkanols // *J. Chem. Eng. Data*. 1965. V. 10. P. 374–379.
<https://doi.org/10.1021/jc60027a022>
17. *Sacia E.R., Deaner M.H., Louie Y.L., Bell A.T.* Synthesis of biomass-derived methylcyclopentane as a gasoline additive via aldol condensation/hydrodeoxygenation of 2,5-hexanedione // *Green Chemistry*. 2015. V. 17. № 4. P. 2393–2397.
<https://doi.org/10.1039/C4GC02292K>
18. *Ohkatsu Y., Uchida Y., Misono A.* Dehydrogenation reaction of hexane catalyzed by metal-supported active carbon // *J. of the Japan Petr. Institute*. 1982. V. 25. № 1. P. 40–44.
<https://doi.org/10.1627/jpi1958.25.40>

УДК 665.658.26,547.724.1,544.478-03

ЗАВИСИМОСТЬ СЕЛЕКТИВНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ ТИПА ИХ НОСИТЕЛЯ И ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ

© 2024 г. М. П. Бороноев^{1,*}, И. И. Шакиров¹, Е. А. Ролдугина¹, Ю. С. Кардашева¹,
В. Ю. Верченко¹, С. В. Кардашев¹

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

*E-mail: maxbv04@gmail.com

Поступила в редакцию 20 марта 2024 г.
После доработки 23 апреля 2024 г.
Принята к публикации 27 апреля 2024 г.

Синтезированы катализаторы на основе наночастиц Ru, нанесенных на следующие носители: наносферический мезопористый фенолформальдегидный полимер; мезопористый цирконосиликат; композитный материал на основе мезопористых углеродных наносфер и цирконосиликата. Катализаторы испытаны в гидрировании фурфурола в воде при температурах 100–250°C и давлении водорода 1–5 МПа. Установлено влияние загрузки катализатора и времени реакции на конверсию и селективность процесса. Показано, что катализатор на основе композитного материала обладает более высокой активностью и селективностью в воднофазном гидрировании фурфурола.

Ключевые слова: мезопористый полимер, цирконосиликат, рутений, фурфурол, гидрирование, фенолформальдегидные полимеры, композитные катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242124010086, EDN: OPIKJY

Одно из приоритетных направлений развития современной нефтехимической промышленности – разработка новых гетерогенных катализаторов, обладающих высокой активностью и стабильностью. Для этого необходимо контролировать структуру и состав катализаторов, что включает регулирование характеристик поверхности и структуры носителей, строения и свойств каталитически активных центров, установление механизма реакции и использование его для оптимизации каталитического процесса [1]. Важную роль для задания свойств катализатора играет выбор носителя. Мезопористые материалы, такие как мезопористые оксиды, алюмосиликаты, металлоорганические каркасы, полимерные и углеродные материалы, характеризующиеся высокой удельной площадью поверхности и упорядоченной структурой, широко применяются в качестве носителей катализаторов [2, 3].

В данной работе предлагается рассмотреть гидрирование фурфурола с использованием катализаторов на основе наночастиц Ru, нанесенных на следующие носители: наносферический мезопористый фенолформальдегидный полимер; мезопо-

ристый цирконосиликат; композитный материал на основе мезопористых углеродных наносфер и цирконосиликата. Эти носители характеризуются упорядоченной мезопористой структурой с высокой площадью поверхности, но, в отличие от мезопористых полимерных носителей, являющихся гидрофобными и не обладающих кислотными свойствами [4], мезопористые цирконосиликаты характеризуются гидрофильной природой и наличием бренстедовских и льюисовских кислотных центров (КЦ) [5].

Для селективного гидрирования фурфурола до циклопентанона необходимо оптимальное количество гидрирующих (металлических) и КЦ. Большое количество гидрирующих центров может привести к гидрированию фуранового кольца с образованием тетрагидрофурфурилового спирта или гидрированию циклопентанона до циклопентанола, а высокая кислотность катализатора – к образованию продуктов полимеризации [6]. Поэтому применение композитного материала на основе мезопористых углеродных наносфер и цирконосиликата, сочетающего преимущества отдельных материалов, в качестве

носителя катализатора может быть эффективным для селективного гидрирования фурфурола.

Цель работы – оценка активности Ru-катализаторов на основе мезопористых носителей различной природы в гидрировании фурфурола и изучение влияния состава катализатора и условий процесса на конверсию и селективность гидрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: триблок-сополимер плуроник F127 ($M_n = 12600$, EO₁₀₆-PO₇₀-EO₁₀₆, кат. номер 9003-11-6, Sigma-Aldrich, США); формальдегид (37%-ный водный раствор, кат. номер 50-00-0, Sigma-Aldrich); фенол (ч., ООО Реахим, Россия); HCl (х.ч., ООО Иреа 2000, Россия); RuCl₃ (47.8%, ОАО Аурат, Россия); цетилтриметиламмоний бромид (98%, кат. номер H5882, Sigma-Aldrich); Zr(SO₄)₂·4H₂O (98+%, кат. номер 041041.36, Alfa Aesar, США); тетраэтиламмоний гидроксид (20 мас. % раствор в воде, кат. номер 177806, Sigma-Aldrich); пирогенный SiO₂ (≥98%, кат. номер S5130, Sigma-Aldrich); фурфурол (99%, кат. номер 98-01-1, Sigma-Aldrich), метанол (х.ч., кат. номер КА-ВО499080, ООО ТД Химмед, Россия). В качестве растворителей использовали: этанол (ч.д.а., ООО Иреа 2000, Россия), ацетон (х.ч., ООО Реахим, Россия), метилен хлористый (ч., ООО Реахим, Россия). Фурфурол перед использованием в каталитических экспериментах перегоняли при 10 мм рт. ст. с отбором фракции, кипящей при 50–52°C.

Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии был выполнен при помощи микроскопа JEM-2100 (Jeol, США) (увеличение от 50 до 1500000, разрешение изображения 0.19 нм при 200 кВ) с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F (Jeol). Обработку микрофотографий и расчет среднего размера частиц производили с помощью программы ImageJ. Изотермы адсорбции/десорбции азота были получены при $T = 77$ К с помощью анализатора поверхности Gemini VII 2390 (Micromeritics, США). Перед анализом образцы были дегазированы в вакууме с помощью дегазатора The VacPrep™ 061 (Micromeritics) при температуре 120°C в течение 12 ч. Для расчета площади поверхности был применен метод Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в диапазоне относительных давлений (P/P_0) 0.04–0.2. Объем пор и распределение пор по размерам были определены исходя из данных, относящихся к адсорб-

ционной ветви изотерм, с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда. Определение упорядоченности пор в материалах проводили методом дифракции рентгеновских лучей на малых углах. Рентгенограммы измеряли на дифрактометре SAXSess фирмы Anton Paar (Австрия), излучение CuK α , $\lambda = 1.5418$ Å. Количественный анализ содержания металла в катализаторах осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрофотометре IRIS Interpid II XDL (Thermo Electron Corp., США) с радиальным и аксиальным наблюдением при длине волны 245.5 нм. Отношение кремния к цирконию определяли с использованием энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного спектрометра ARL QUANT'XEDXRF Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Анализ рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили с использованием спектрометра ES-300 (KRATOS, Великобритания). Порошки катализаторов были закреплены на держателе образцов при помощи двухсторонней липкой ленты на основе углерода. В качестве первичного излучения применяли K α линию магния с энергией $h\nu = 1253.6$ эВ. Мощность рентгеновского источника во всех случаях составляла 169 Вт. Калибровку прибора осуществляли по положению максимума линий Au4f_{7/2} и Cu2p_{3/2} при 84.0 и 932.7 эВ для массивных металлических золота и меди соответственно. Внутреннюю калибровку спектров осуществляли по положению основного максимума линии Si2p, принятого 103.0 эВ, что соответствовало Si⁴⁺ в кислородном окружении в составе цирконосиликата [7]. При этом калибровка по положению максимума Si2p приводила к установлению основного максимума C1s в районе 284.8–285.0 эВ, что соответствовало углероду в виде –C–C– и –C–H-форм, поскольку появление таких форм ожидаемо вследствие адсорбции углеродсодержащих примесей на поверхности образцов при нахождении на воздухе [8, 9]. Концентрацию КЦ в образцах определяли с применением ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet Protégé 460 (Thermo Fisher Scientific) с оптическим разрешением 4 см^{–1} и диапазоном 4000–400 см^{–1}. Образцы в виде дисков ($D = 1.6$ см, $\rho \sim 10$ мг см^{–2}) активировали в ИК-ячейке при 400°C (скорость нагрева 7.5°C мин^{–1}) в течение 2 ч и давлении 10^{–5} Торр. Адсорбцию молекул-зондов проводили при 150°C и давлении 2 Торр пиридина в течение 30 мин. По окончании цикла адсорбции проводили десорбцию пиридина при 150°C в течение 15 мин. Концентрацию бренстедовских и

люисовских КЦ определяли по интенсивности полос адсорбированного пиридина (1545 и 1450 см^{-1} соответственно); в расчетах применяли коэффициенты экстинкции.

Идентификацию продуктов в реакционных пробах проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе Pegasus GC-HRT+4D-CF (Лесо, США), снабженном времяпролетным масс-спектрометром и пламенно-ионизационным детектором. Для анализа субстратов и продуктов реакции гидрирования фурфурола был использован газовый хроматограф Кристаллюкс-4000М (ООО Мета-Хром, Россия) с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой CP-Wax 52 CB с неподвижной жидкой фазой полиэтиленгликоль (размеры: 25 м $\times$ 0.25 мм). Условия анализа: температура колонки – 235°C, температура детектора – 300°C, температура инжектора – 300°C, газ-носитель – гелий. Хроматограммы анализировали с использованием программы NetChrom. Конверсию определяли по изменению площадей хроматографических пиков, относящихся к субстрату и продуктам. Селективность определяли как отношение количества целевого продукта к количеству прореагировавшего субстрата.

Наносферический мезопористый полимер (nanospherical mesoporous polymer, NSMP) получали по методике [10].

Мезопористый цирконосиликат (m-Zr-Si) получали в две стадии. В качестве структурообразующего агента был использован цетилтриметиламмоний бромид, в качестве источника циркония и кремния – $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и высокодисперсный SiO_2 . На первой стадии раствор, содержащий 13.65 г $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 7.5 г цетилтриметиламмоний бромида и 300 мл дистиллированной воды (аппарат для дистилляции воды Glaswarenfabrik Karl Hecht GmbH & Co KG, Германия), термостатировали при 95°C в течение 48 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали и сушили на воздухе. На второй стадии к 10.2 г полученного полупродукта добавляли 50 мл воды и добавляли раствор 2.9 г SiO_2 в смеси 26.8 мл воды и 18.9 мл тетраэтиламмоний гидроксида. Тетраэтиламмоний гидроксид использовали для растворения кремнийсодержащего компонента. Полученную смесь термостатировали при 90°C в течение 24 ч. Далее осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе при 80, 100, 200, 350°C и прокаливали при 550°C в течение 6 ч.

Для синтеза композитного материала NSMP-m-Zr-Si на основе углеродных наносфер и цирко-

носиликата полученный материал NSMP (0.5 г) суспензировали в 44 мл водного раствора цетилтриметиламмония бромида (1.3 г). К суспензии по каплям добавляли 7.8 мл водного раствора $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2.36 г) и перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Полученную реакционную смесь помещали в гидротермальный автоклав и выдерживали при 95°C в течение 48 ч. Материал после гидротермального синтеза промывали дистиллированной водой и суспензировали в 12 мл воды. Далее к водной суспензии циркониевого полупродукта, нанесенного на мезопористый полимер, по каплям добавляли гомогенный раствор 0.58 г SiO_2 в смеси 5.4 мл воды и 3.8 мл гидроксида тетраэтиламмония. Материал отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при 80–100°C, прокаливали при 550°C в течение 5 ч в атмосфере аргона.

Методика синтеза катализаторов включала пропитку материала носителя рассчитанным количеством RuCl_3 в 30 мл этанола при перемешивании в течение 12 ч с последующим удалением растворителя на ротационном испарителе. После удаления растворителя образец сушили в токе воздуха при 80°C 6 ч. Катализаторы восстанавливали в токе водорода в проточном реакторе при 300°C и скорости подачи водорода 40 мл/мин в течение 3 ч. Реактор с образцами предварительно насыщали водородом в течение 1 ч при комнатной температуре. Количество RuCl_3 рассчитывали исходя из того, чтобы теоретическое содержание рутения в катализаторе составляло 2 мас. %.

Каталитические эксперименты по гидрированию фурфурола проводили в стальном термостатируемом автоклаве, снабженном магнитной мешалкой и стеклянной пробиркой-вкладышем. В стеклянный вкладыш помещали рассчитанное количество субстрата, растертого в порошок катализатора, 2 мл воды и якорь магнитной мешалки. Автоклав герметично закрывали, заполняли водородом (марка А, АО МГПЗ, Россия) до необходимого давления и выдерживали при заданной температуре и перемешивании со скоростью 1000 об./мин в течение заданного времени. По окончании реакции автоклав охлаждали и разгерметизировали, катализатор отделяли центрифугированием. Пробу анализировали методом газожидкостной хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстульные характеристики образцов исследованы методом низкотемпературной адсорбции/

Таблица 1. Текстульные характеристики мезопористых носителей

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм
Мезопористый наносферический полимер	490	0.19	4.1
Мезопористый цирконосиликат	681	0.51	2.6
Мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата	611	0.60	3.48

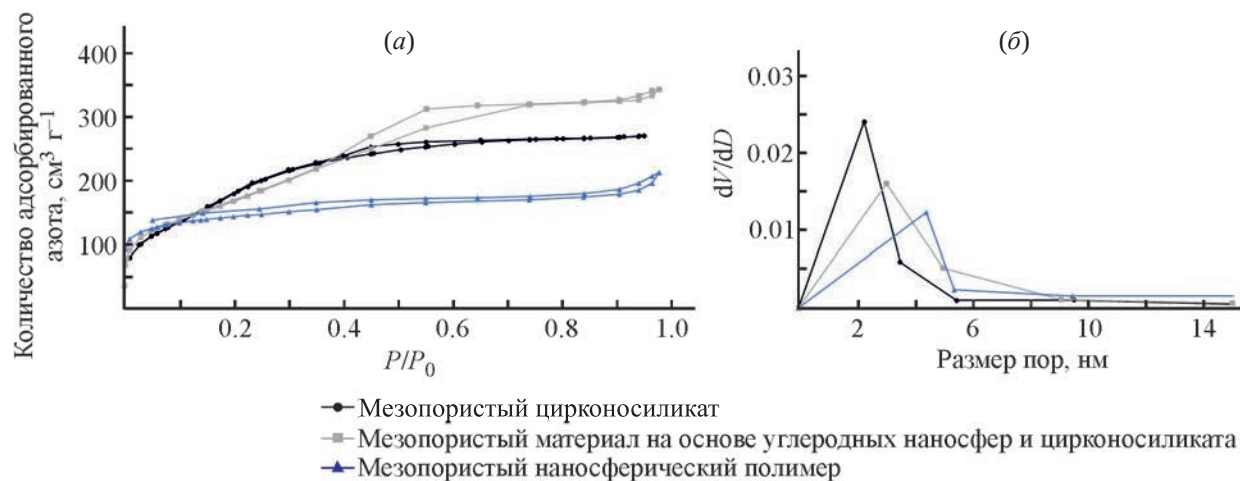


Рис. 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) мезопористых материалов.

десорбции азота (табл. 1). Полимерный материал NSMP характеризовался изотермой адсорбции, свойственной мезопористым полимерам (рис. 1). Для образца m-Zr-Si полученная изотерма адсорбции/десорбции занимала промежуточное положение между IV типом, с характерной для мезопористых материалов петлей гистерезиса, и I типом, характерным для микропористых материалов. Композитный материал NSMP-m-Zr-Si обладал высокой площадью поверхности (611 м²/г), а также увеличенным размером пор и более широким распределением пор по размеру по сравнению с материалом m-Zr-Si.

На дифрактограммах (рис. 2) носителей NSMP и m-Zr-Si обнаружены пики при 0.48° и 2.28° соответственно, которые можно проиндексировать как брэгговские рефлексы (100), что указывает на формирование упорядоченной мезоструктуры [11, 12]. Композитный материал NSMP-m-Zr-Si характеризовался наличием обоих пиков, что свидетельствует о сохранении упорядоченной структуры обоих типов материалов.

На микрофотографиях материала NSMP-m-Zr-Si наблюдалось небольшое количество отдельных

частиц углеродного носителя и композитный материал, состоящий из мезопористого цирконосиликата на сферических частицах углеродного носителя

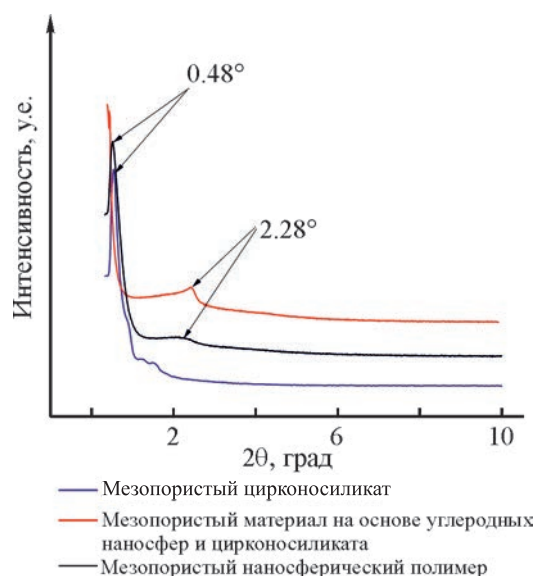


Рис. 2. Дифрактограммы мезопористых материалов.

(рис. 3а). Наличие сигналов C, Si и Zr в энергодисперсионном спектре образца (рис. 3б) подтверждает композитный состав материала. Массовая доля углеродной части композитного материала, определенная гравиметрически путем сжигания навески образца в токе воздуха, составляла 41.5%. Мольное соотношение Si/Zr, определенное методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, составляло 0.6.

Содержание Ru, определенное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, в катализаторах Ru-NSMP-m-Zr-Si и Ru-m-Zr-Si составляло по 1.8 мас. %, в катализаторе Ru-NSMP – 1.9 мас. %. Согласно данным, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии, катализатор Ru-NSMP характеризовался наличием крупных наночастиц и агломератов Ru на поверхности материала и наночастиц со средним размером 2.5 нм, распределенных по носителю (рис. 4). На поверхности Ru-m-Zr-Si преимущественно располагались частицы Ru с размером 1–2 нм и небольшое число крупных частиц (до 12 нм). Катализатор Ru-NSMP-m-Zr-Si характеризовался равномерным распределением по объему носителя наночастиц Ru со средним размером 0.8 нм.

Количественный состав поверхности и интегральное соотношение элементов, рассчитанные из рентгенофотоэлектронных спектров катализаторов, представлены в табл. 2. На поверхности катализаторов присутствуют атомы C, O, Zr, Si и Ru. Присутствие таких элементов, как Na и F, замечено в следовых количествах на поверхности образцов Ru-NSMP и Ru-m-Zr-Si. Концентрация Ru на поверхности этих катализаторов составляла 0.9%, в то время как для Ru-NSMP-m-Zr-Si она составляла

0.4%, что, по-видимому, связано с более высоким проникновением меньших по размеру наночастиц металла внутрь пор материала по сравнению с Ru-NSMP и Ru-m-Zr-Si, характеризующихся наличием крупных частиц Ru на поверхности. Отношение Zr/Si, по данным РФЭС, составляло 0.5–0.6, что свидетельствует о более высокой концентрации Si на поверхности.

Таблица 2. Атомные концентрации и соотношения элементов на поверхности образцов Ru-катализаторов, нанесенных на: а) мезопористый наносферический полимер; б) мезопористый цирконосиликат; в) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата

Элемент	а	б	в
Ru	0.9%	0.9%	0.4%
C	32.3%	15.8%	41.3%
O	66.8%	65.5%	45.2%
Zr	–	6.2%	4.8%
Si	–	11.8%	8.3%
100 Ru/C	2–8	6.0	10.2
100 Ru/Si	–	7.6	5.1
100 Ru/Zr	–	14.3	8.8
Zr/Si	–	0.5	0.6
O/(Zr + Si)	–	3.6	3.5

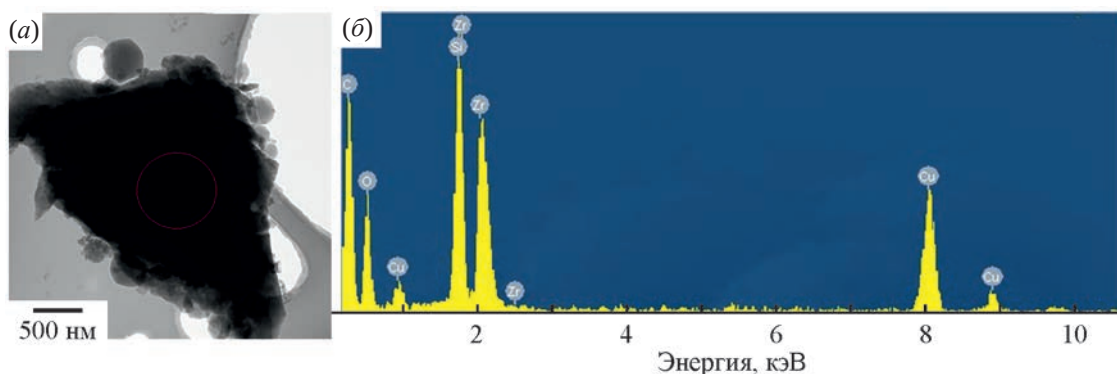


Рис. 3. Микрофотография (а) и энергодисперсионный спектр (б) мезопористого композитного материала на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

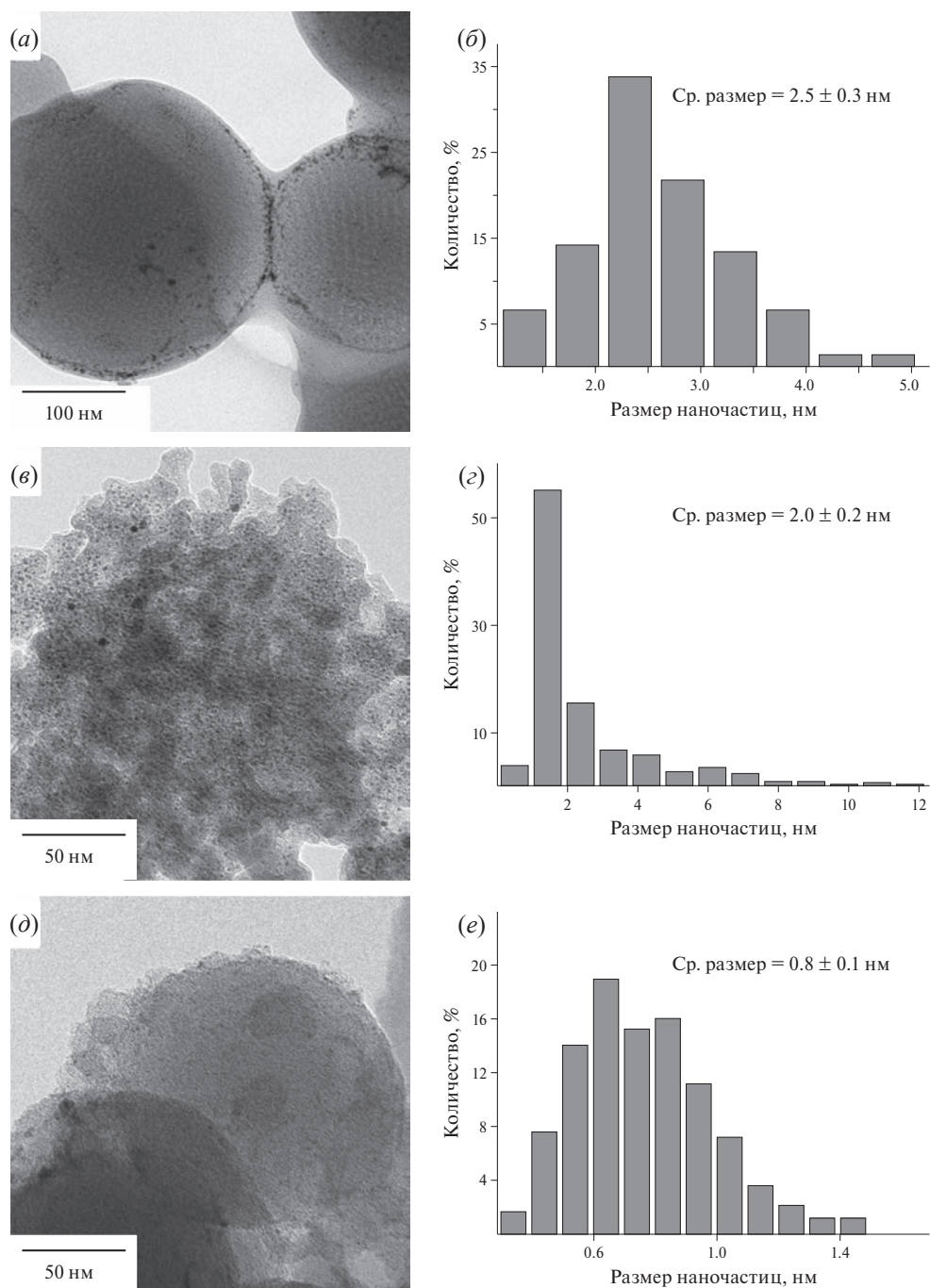


Рис. 4. Микрофотографии и распределения по размерам наночастиц Ru-катализаторов, нанесенных на: (а, б) – мезопористый наносферический полимер; (в, г) – мезопористый цирконосиликат; (д, е) – мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

На рис. 5 представлены спектры $Zr3d$ для катализаторов Ru-m-Zr-Si и Ru-NSMP-m-Zr-Si. Для обоих образцов основным оказался дублет, для которого $E_{св}(3d_{5/2}) = 183.0 \pm 0.1$ эВ, характерное для циркония в состоянии Zr^{4+} в составе цирконосиликатов [7, 13]. Слабоинтенсивный дополнительный

дублет с $E_{св}(3d_{5/2}) = 181 \pm 0.1$ эВ можно отнести к восстановленным формам циркония Zr^{x+} ($x \leq 3$) [14], количество которых не превышало 8 отн. %.

На рис. 6 представлен регион с разложенными на компоненты рентгенофотоэлектронными спектрами $C1s$ и $Ru3d$ для образцов. Полученная спек-

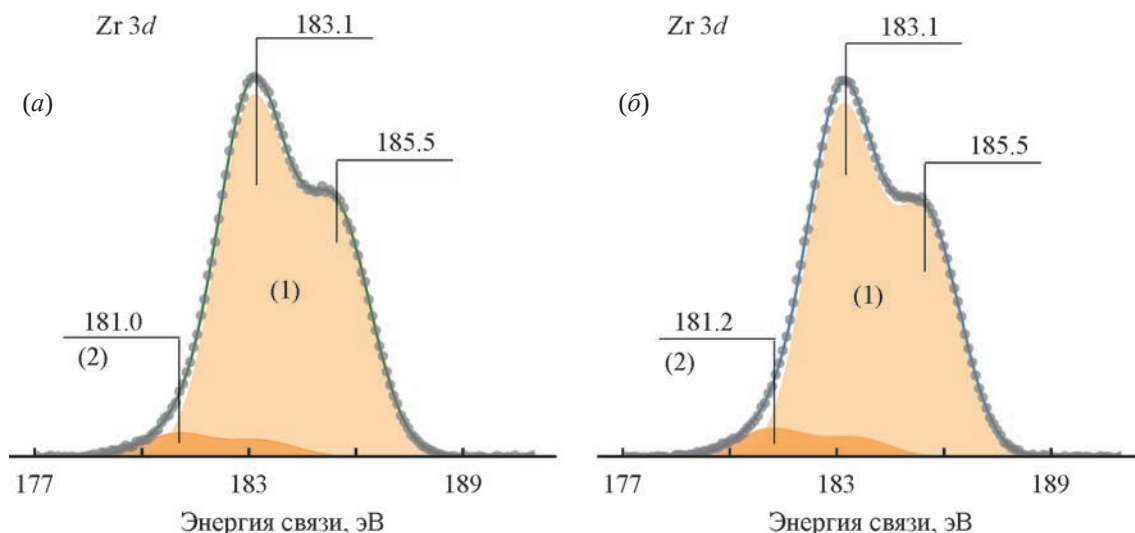


Рис. 5. Разложенные на компоненты спектры $Zr 3d$ для Ru-катализаторов, нанесенных на: (а) мезопористый цирконосиликат; (б) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата. (1) – Zr^{4+} ; (2) – Zr^{x+} ($x \leq 3$).

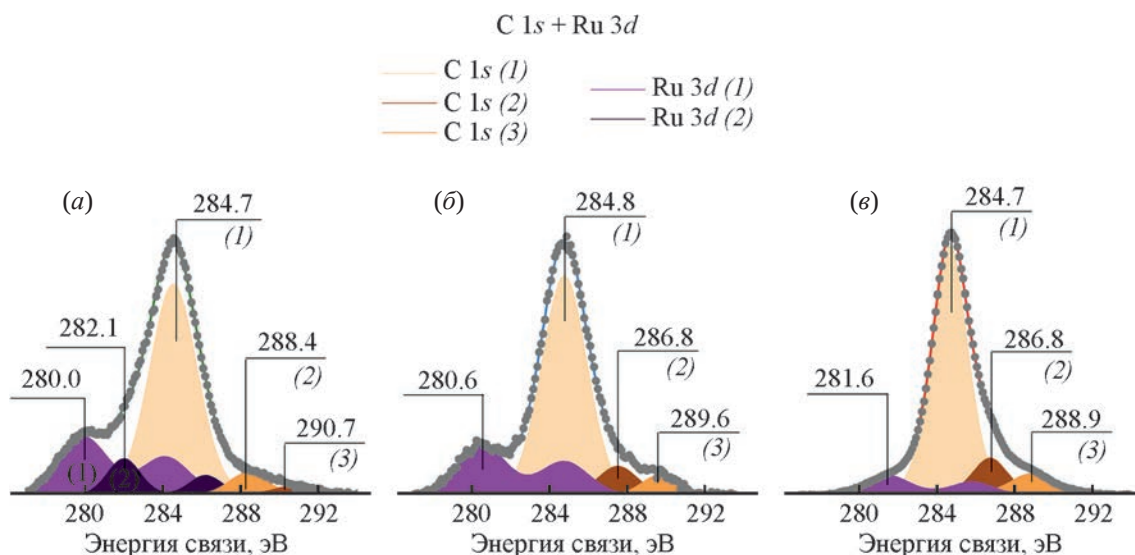


Рис. 6. Разложенные на компоненты спектральные регионы $Ru 3d$ и $C 1s$ для образцов Ru-катализаторов, нанесенных на: (а) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата; (б) мезопористый наносферический полимер. $C 1s$ (1) – $(-C-C-)$ и $(-C-H)$ -группы; $C 1s$ (2) – $(-C-OH)$ - и $(C=O)$ -группы; $C 1s$ (3) – $(-COOH)$ -группа; $Ru 3d$ (1) – дублет от Ru^0 ; $Ru 3d$ (2) – дублет от Ru^{4+} .

тральная линия представляла собой хорошо различимые компоненты $C 1s$. Наиболее интенсивная компонента (1) с максимумом пика при энергии связи $\sim 284.8 \pm 0.1$ эВ может быть приписана ароматическому и алифатическому углероду [15]. Вторая по интенсивности компонента (2) характеризовалась максимумом пика 286.8–288.5 эВ, который можно также отнести к хемосорбированным слабоокисленным формам углерода $(-C-OH, -C=O)$. Наименее интенсивная компонента $C 1s$ (3) с макси-

мумом пика в районе 288.9–290.7 эВ указывала на присутствие окисленных форм углерода COO -типа.

Со стороны низких энергий связи основной линии $C 1s$ отмечено присутствие заметного пика, который объяснялся вкладом линии $Ru 3d$ (рис. 6). Для образцов $Ru-m-Zr-Si$ и $Ru-NSMP-m-Zr-Si$ выделен вклад компоненты $Ru 3d$, характеризующейся значением $E_{св}(Ru 3d_{5/2})$, близким к 280.0–280.6 эВ, что соответствовало металлическому состоянию рутения [16]. Для образца $Ru-NSMP-m-Zr-Si$ в районе

281–283 эВ наблюдали дополнительный подъем интенсивности, что указывало на вклад второго состояния рутения с параметром $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2}) = 282.1$ эВ, отнесенного рутению в окисленных формах, доля которого была менее 30%. В случае образца Ru-NSMP значение $E_{\text{св}}(\text{Ru}3d_{5/2}) = 281.6$ эВ также соответствовало окисленному рутению. Присутствие окисленной формы связано с высоким сродством Ru к кислороду [17] и последующим окислением его поверхности при хранении и анализе. Окисленная форма также могла возникать в результате взаимодействия атомов Ru с кислородсодержащими группами, представленными на поверхности углеродной части носителя.

Согласно данным метода ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, в катализаторах Ru-m-Zr-Si и Ru-NSMP-m-Zr-Si присутствовали как бренстедовские (1545 см^{-1}), так и льюисовские КЦ (слабые – 1448 см^{-1} , сильные – 1462 см^{-1}) (рис. 7, табл. 3) [18]. Катализатор Ru-NSMP-m-Zr-Si характеризовался большей концентрацией льюисовских КЦ, что может быть связано с наличием Ru в виде окисленных форм, которые также могут являться льюисовскими КЦ [19].

Для изучения особенностей протекания водно-фазного гидрирования фурфурола в присутствии синтезированных катализаторов исследовали влияние температуры, давления водорода, времени реакции и количества катализатора.

Температура оказывала существенное влияние на протекание реакции (рис. 8). При температуре 100°C наибольшая конверсия фурфурола (78%) была достигнута на катализаторе Ru-NSMP-m-Zr-Si. При температуре 150°C основным продуктом в случае катализаторов Ru-NSMP и Ru-m-Zr-Si был фурфуриловый спирт, в то время как в случае катализатора Ru-NSMP-m-Zr-Si – циклопентанон (69%). При увеличении температуры со 100 до 170°C конверсия фурфурола возрастала до 90–93% и возрастало количество образующегося циклопентанона.

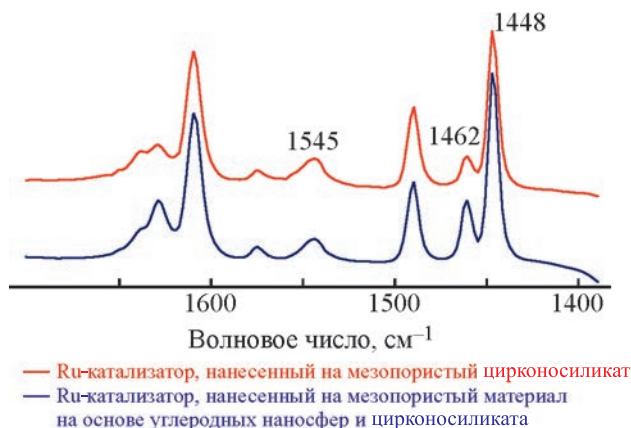


Рис. 7. ИК-спектры адсорбированного пиридина на Ru-катализаторах.

Наибольшая селективность образования циклопентанона (85%) достигнута в присутствии катализатора Ru-NSMP-m-Zr-Si при 200°C . С ростом температуры до 250°C для всех катализаторов в продуктах реакции обнаруживался циклопентанол, а в случае катализатора Ru-m-Zr-Si также значительное количество побочных продуктов (до 21.5%), что может быть связано с повышенной бренстедовской кислотностью неорганического носителя, способствующей реакциям полимеризации [20].

Повышение давления водорода свыше 2 МПа не оказывало существенного влияния на гидрирование фурфурола при 170°C (рис. 9). При 1 МПа водорода конверсия фурфурола менялась в следующем порядке: Ru-NSMP-m-Zr-Si (81%) > Ru-NSMP (65%) > Ru-m-Zr-Si (50%). Для катализатора Ru-m-Zr-Si образование циклопентанона происходило быстрее по сравнению с другими катализаторами. Также следует отметить, что в случае катализатора Ru-m-Zr-Si не было достигнуто полной конверсии фурфурола, что может быть связано с блокированием каталитических центров образованными продуктами конденсации.

Увеличение массы катализатора приводило к образованию значительных количеств циклопентано-

Таблица 3. Концентрации кислотных центров, определенные методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Катализатор	Бренстедовские КЦ, мкмоль/г	Льюисовские КЦ, мкмоль/г	
		сильные	слабые
Ru-катализатор, нанесенный на мезопористый цирконосиликат	52	25	132
Ru-катализатор, нанесенный на мезопористый материал на основе углеродных нанотрубок и цирконосиликата	43	49	163

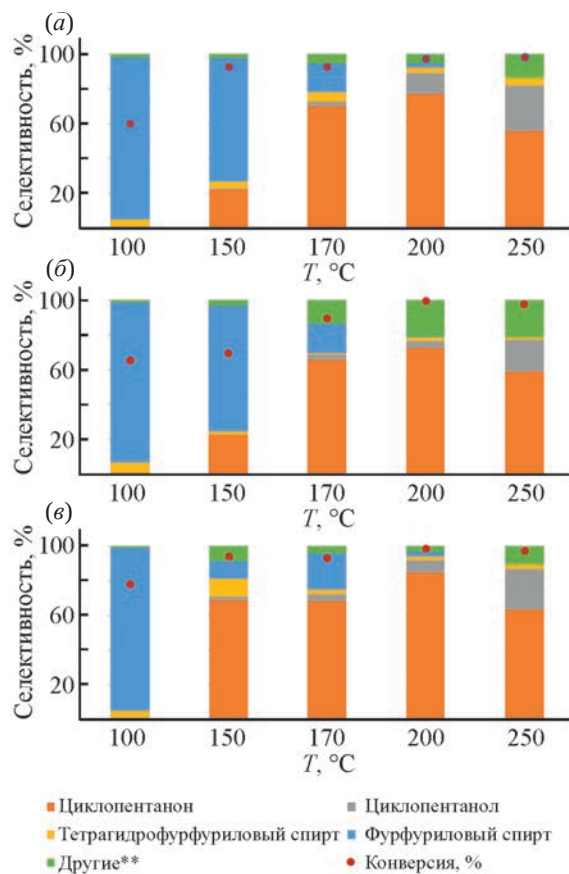


Рис. 8. Конверсия фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования в зависимости от температуры на Ru-катализаторах, нанесенных на: (а) мезопористый наносферический полимер; (б) мезопористый цирконосиликат; (в) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

* Условия реакции: 3 МПа H_2 , 2 ч, 50 мкл фурфурола, 4 мг катализатора, 2 мл воды.

** Другие соединения: 2-метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, пентанол, пентандиол-1,4, 3-ацетил-1-пропанол, 2-циклопентенон, 4-гирокси-2-циклопентенон, 2-фурфурил-5-метилфуран, дифурфуриловый эфир.

ла и тетрагидрофурфурилового спирта при загрузке катализатора Ru–NSMP и побочных продуктов при загрузке катализатора Ru–m–Zr–Si (рис. 10). В случае композитного катализатора Ru–NSMP–m–Zr–Si сохранялась высокая селективность образования циклопентанона (~75%).

При увеличении времени реакции с 1 до 3 ч наблюдался рост содержания тетрагидрофурфурилового спирта и побочных продуктов для катализаторов Ru–NSMP и Ru–m–Zr–Si соответственно (рис. 11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для селективного гидрирования фурфурола до циклопентанона важным фактором

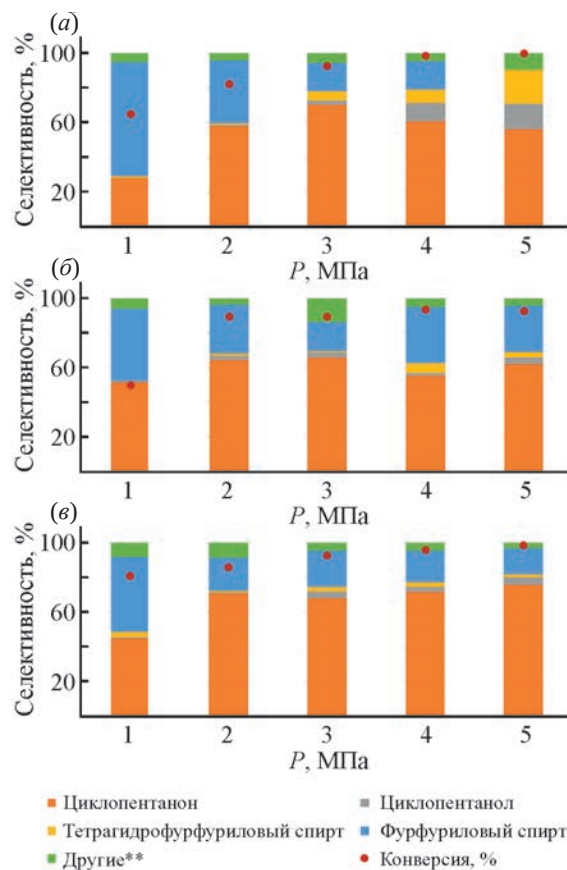


Рис. 9. Конверсия фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования в зависимости от давления на Ru-катализаторах, нанесенных на: (а) мезопористый наносферический полимер; (б) мезопористый цирконосиликат; (в) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

* Условия реакции: 170°C, 2 ч, 50 мкл фурфурола, 4 мг катализатора, 2 мл воды.

** Другие: 2-метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, пентанол, пентандиол-1,4, 3-ацетил-1-пропанол, 2-циклопентенон, 4-гирокси-2-циклопентенон, 2-фурфурил-5-метилфуран, дифурфуриловый эфир.

является оптимальное содержание металлических и кислотных центров для избежания гидрирования фурфурилового спирта и дальнейшего гидрирования циклопентанона, а также реакций полимеризации. Композитный катализатор Ru–NSMP–m–Zr–Si, характеризующийся оптимальным соотношением каталитических центров, способствует перегруппировке образующегося фурфурилового спирта с получением циклопентанона (85%, 200°C, 3 МПа H_2 , 2 ч).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10077, <https://rscf.ru/project/22-79-10077>).

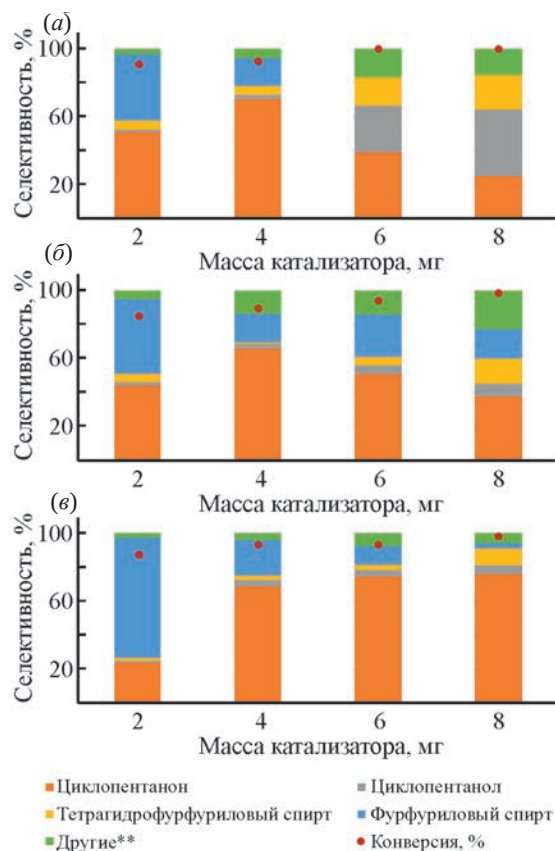


Рис. 10. Конверсия фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования в зависимости от массы катализатора на Ru-катализаторах, нанесенных на: (а) мезопористый наносферический полимер; (б) мезопористый цирконосиликат; (в) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

* Условия реакции: 170°C, 3 МПа H_2 , 2 ч, 50 мкл фурфурола, 2 мл воды.

** Другие: 2-метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, пентанол, пентандиол-1,4, 3-ацетил-1-пропанол, 2-циклопентенон, 4-гирокси-2-циклопентенон, 2-фурфурил-5-метилфуран, дифурфуриловый эфир.

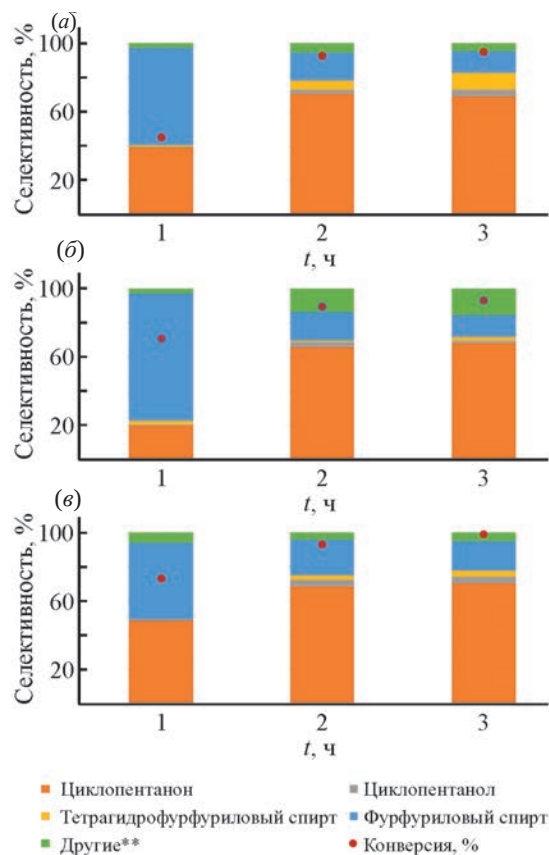


Рис. 11. Конверсия фурфурола и селективности образования продуктов его гидрирования в зависимости от времени реакции на Ru-катализаторах, нанесенных на: (а) мезопористый наносферический полимер; (б) мезопористый цирконосиликат; (в) мезопористый материал на основе углеродных наносфер и цирконосиликата.

* Условия реакции: 170°C, 3 МПа H_2 , 50 мкл фурфурола, 4 мг катализатора, 2 мл воды.

** Другие: 2-метилфуран, тетрагидро-2-метилфуран, тетрагидрофурфураль, пентанол, пентандиол-1,4, 3-ацетил-1-пропанол, 2-циклопентенон, 4-гирокси-2-циклопентенон, 2-фурфурил-5-метилфуран, дифурфуриловый эфир.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

М.П. Бороноев синтезировал мезопористый композитный материал и катализатор на его основе, И.И. Шакиров синтезировал мезопористый наносферический полимер и катализатор на его основе, Е.А. Ролдугина синтезировала мезопористый цирконосиликат и катализатор на его основе, провела каталитические эксперименты, С.В. Кардашев изучил полученные материалы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и ИК-спек-

троскопии, В.Ю. Верченко изучил полученные материалы рентгенофазовым анализом, Ю.С. Кардашева провела качественный и количественный анализ продуктов каталитических реакций методом газовой хроматографии.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шакиров Искандер Ильгизович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-693X>

Бороноев Максим Павлович, н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6129-598X>

Ролдугина Екатерина Алексеевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9194-1097>

Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Верченко Валерий Юрьевич, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-8000-425X>

Кардашев Сергей Викторович, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-1818-7697>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaera F.* Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42 № 7. P. 2746–2762.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35261C>
2. *Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H.* Functionalized mesoporous SBA-15 silica: recent trends and catalytic applications // *Nanoscale.* 2020. V. 12. № 21. P. 11333–11363.
<https://doi.org/10.1039/D0NR00732C>
3. *Perego C., Millini R.* Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 9. P. 3956–3976.
<https://doi.org/10.1039/C2CS35244C>
4. *Muylaert I., Verberckmoes A., De Decker J., Van Der Voort P.* Ordered mesoporous phenolic resins: highly versatile and ultra stable support materials // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 175. P. 39–51.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.03.007>
5. *Zhu H., Maheswari R., Ramanathan A., Subramaniam B.* Evaporation-induced self-assembly of mesoporous zirconium silicates with tunable acidity and facile catalytic dehydration activity // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2016. V. 223 P. 46–52.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.026>
6. *Yu Z., Tian H., Sun K., Shao Y., Zhang L., Zhang S., Duan P., Liu Q., Niu S., Dong D., Hu X.* Impacts of externally added Brønsted and Lewis acid on conversion of furfural to cyclopentanone over Ni/SiC catalyst // *Mol. Cat.* 2020. V. 496. ID. 111187.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111187>
7. *Rayner G.B., Jr., Kang D., Lucovsky G.* Spectroscopic study of chemical phase separation in zirconium silicate alloys // *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Nanometer Struct. Process Meas. Phenom.* 2003. V. 21. № 4. P. 1783–1791.
8. *Podyacheva O.Y., Bulushev D.A., Suboch A.N., Svintsitskiy D.A., Lisitsyn A.S., Modin E., Chuvilin A., Gerasimov E.Y., Sobolev V.I., Parmon V.N.* Highly stable single-atom catalyst with ionic Pd active sites supported on N-doped carbon nanotubes for formic acid decomposition // *ChemSusChem.* 2018. V. 11. № 21. P. 3724–3727.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201801679>
9. *Mason M.G.* Electronic structure of supported small metal clusters // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 27. № 2. P. 748–762.
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.748>
10. *Zhang F., Liang C., Wu X., Li H.* A nanospherical ordered mesoporous Lewis acid polymer for the direct glycosylation of unprotected and unactivated sugars in water // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2014. V. 53. № 32. P. 8498–8502.
<https://doi.org/10.1002/anie.201404353>
11. *Choy J.H., Yoon J.B., Jung H., Park J.H.* Zr K-Edge XAS and 29 Si MAS NMR studies on hexagonal mesoporous zirconium silicate // *J. of Porous Mater.* 2004. V. 11. P. 123–129.
<https://doi.org/10.1023/B:JOPO.0000038007.82949.e>
12. *Meng Y., Gu D., Zhang F., Shi Y., Yang H., Li Z., Yu C., Tu B., Zhao D.* Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. № 43. P. 7053–7059.
<https://doi.org/10.1002/anie.200501561>
13. *Rayner G.B., Kang D., Hinkle C.L., Hong J.G., Lucovsky G.* Chemical phase separation in Zr silicate alloys: a spectroscopic study distinguishing between chemical phase separation with different degree of micro- and nano-crystallinity // *Microelectron. Eng.* 2004. V. 72. № 1. P. 304–309.
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2004.01.008>
14. *Li Y.S., Wong P.C., Mitchell K.A.R.* XPS investigations of the interactions of hydrogen with thin films of zirconium oxide II. Effects of heating a 26 Å thick film after treatment with a hydrogen plasma // *Appl. Surf. Sci.* 1995. V. 89. № 3. P. 263–269.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00032-1](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00032-1)
15. *Yue Z.R., Jiang W., Wang L., Gardner S.D., Pittman C.U.* Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers // *Carbon.* 1999. V. 37. № 11. P. 1785–1796.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00047-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00047-0)
16. *Morgan D.J.* Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials // *Surf. Interface Anal.* 2015. V. 47. № 11. P. 1072–1079.
<https://doi.org/10.1002/sia.5852>
17. *Okal J.* The interaction of oxygen with high loaded Ru/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. № 2. P. 318–323.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.05.018>
18. *Barzetti T., Selli E., Moscotti D., Forni L.* Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996. V. 92. № 8. P. 1401–1407.
<https://doi.org/10.1039/FT9969201401>
19. *Panagiotopoulou P., Vlachos D.G.* Liquid phase catalytic transfer hydrogenation of furfural over a Ru/C catalyst // *Appl. Catal. A.* 2014. V. 480. P. 17–24.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.018>
20. *Swift T.D., Nguyen H., Erdman Z., Kruger J.S., Nikolakis V., Vlachos D.G.* Tandem Lewis acid/Brønsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates to 5-hydroxymethylfurfural using zeolite beta // *J. of Catal.* 2016. V. 333. P. 149–161.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.10.009>