

ISSN 0028-2421

Том 65, Номер 3

Май–Июнь 2025



НЕФТЕХИМИЯ



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 3, 2025

Катализическая активность нефтяных металлопорфиринов в процессах окисления алkenов и спиртов

Д. И. Тазеев, Н. А. Миронов, Д. В. Милордов,
Э. Г. Тазеева, С. Г. Якубова, М. Р. Якубов

173

О связи структурных и реологических параметров дорожных битумов

Т. В. Дударева, И. А. Красоткина, В. Н. Горбатова, И. В. Гордеева

182

Пассивация никеля борсодержащими соединениями в процессе крекинга углеводородного сырья

И. И. Шакиров, В. Р. Атласов, С. В. Кардашев, С. В. Лысенко,
К. И. Дементьев, Р. С. Борисов, Н. А. Синикова, С. В. Егазарьянц,
А. Л. Максимов, Э. А. Карабанов

193

Синтез Кельбеля–Энгельгардта на биметаллических катализаторах на основе биоугля

С. А. Свидерский, Я. В. Морозова, А. А. Грабчак,
М. В. Куликова, А. Л. Максимов

205

Синтез низших олефинов из CO и H₂ на комбинированных оксидно–цеолитных катализаторах (OX–ZEO)

Е. Е. Колесникова, О. В. Яшина, А. А. Панин, Н. В. Колесниченко

216

Сравнительная характеристика *in situ* сформированного дисперсного Cu–ZnO-катализатора с промышленными аналогами в процессе гидрогенолиза глицерина

Ю. И. Порукова, В. О. Самойлов, И. В. Шаманаев,
Г. С. Дмитриев, А. Л. Максимов

226

Зависимость загущающих свойств и реологического поведения масел от природы модификаторов вязкости на основе сополимеров стирола с бутадиеном

А. С. Лядов, А. А. Кочубеев, А. Е. Анисимов, С. О. Ильин,
Г. О. Карпов, В. А. Жигарев, О. П. Паренаго

238

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕФТЯНЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ АЛКЕНОВ И СПИРТОВ

© 2025 г. Д. И. Тазеев*, Н. А. Миронов, Д. В. Милордов,
Э. Г. Тазеева, С. Г. Якубова, М. Р. Якубов

Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова —
обособленное структурное подразделение ФГБУ науки «Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр РАН», Казань, 420088 Россия
*E-mail: tazeevexc4@yahoo.com

Поступила в редакцию 10 апреля 2025 г.
После доработки 07 мая 2025 г.
Принято к публикации 02 июля 2025 г.

Впервые получены спектрально чистые деметаллизированные порфирины непосредственно из асфальтенов нефти. Из них синтезированы комплексы с различными металлами: кобальтом, никелем, медью, цинком с выходами 93–97% и охарактеризованы методами УФ-видимой спектроскопии, времязадержкой масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ), ИК-спектроскопии. Показана возможность использования металлокомплексов, полученных из нефтяных порфиринов, в реакциях каталитического эпоксидирования алканов и окисления спиртов. В присутствии нефтяных порфиринов кобальта происходит 100%-ная конверсия циклогексана и 1-октена с образованием 1,2-эпоксициклогексана и 1,2-эпоксиоктана соответственно, а окисление бензилового и бутилового спиртов протекает с конверсией >90 и 86% с образованием бензальдегида и бутановой кислоты соответственно. Нефтяные порфирины меди, никеля и цинка не проявили каталитическую активность в этих процессах.

Ключевые слова: деметаллизирование порфиринов, нефтяные металлопорфирины, эпоксидирование олефинов, окисление спиртов, катализ

DOI: 10.31857/S0028242125030016, EDN: LCTYOA

Природные и синтетические соединения порфиринового ряда являются эффективными лигандами катионов металлов. Плоскоквадратная конфигурация их металлокомплексов обеспечивает высокую доступность координационной сферы металла, что делает металлопорфирины эффективными катализаторами.

Металлопорфирины показали свою применимость в реакциях эпоксидирования, сульфоксидирования, С–Н-гидроксилирования и карбонилирования, окисления спиртов и ароматических соединений и др. (табл. 1) [1–13]. Среди указанных процессов особую значимость для нефтехимической индустрии имеют реакции

эпоксидирования алканов и оксигенирования алканов и сульфидов. Именно к ним было привлечено наибольшее внимание исследователей в последние два десятилетия. Был испытан широкий круг катализаторов на основе синтетических металлопорфиринов, различающихся как типом металла, так и строением боковых заместителей. На основе металлопорфиринов получены катализаторы гомогенного и гетерогенного (путем иммобилизации на полимерных, цеолитных и иных носителях) катализа (табл. 1).

В силу высокой значимости процесса эпоксидирования олефинов для промышленного и лабораторного синтеза, наибольшее число

Таблица 1. Примеры окислительных реакций с участием катализаторов на основе металлопорфирина

Субстрат						
Продукт						
Ссылка на лит. источник	[1, 6, 8, 11]	[1, 11]	[1, 2, 4, 5, 6]	[1, 9, 10, 12]	[1, 6]	[1]

исследований каталитических свойств металлопорфиринов посвящено получению эпоксидов. Последние являются интермедиатами в синтезе многих ценных химических соединений, в том числе промышленных полимеров (полиуретанов, полиамидов, эпоксидных смол и полиэфиров) [14]. Катализаторы на основе металлопорфиринов демонстрируют высокую эффективность при эпоксидировании алканов, циклоалканов, стирола и его производных, енинов и ненасыщенных стероидов [1, 8, 15–25].

Несмотря на продемонстрированные возможности порфириновых катализаторов, относительно высокая стоимость синтетических порфиринов (в том числе по отношению к ближайшим аналогам — фталоцианинам) является сдерживающим фактором для их внедрения в коммерческие каталитические процессы. Необходимость введения заместителя в *мезо*-положение порфиринов с целью повышения стабильности макроцикла в окислительной среде [15] также усложняет и удорожает процесс создания порфириновых катализаторов.

Альтернативой дорогостоящим синтетическим порфиринам могут стать порфирины, извлекаемые из нефтяного сырья. Значительное содержание порфиринов в нефти и усовершенствование способов извлечения из нефтяного сырья делают их особенно перспективными претендентами для использования в промышленных каталитических установках.

В нефти металлопорфирины представлены в виде никель- и ванадилпорфиринов, с преобладанием последних [26, 27]. Учитывая высокую термическую и химическую стабильность нефтяных металлопорфиринов, можно предположить возможность их использования в каталитических процессах, в которых эффективность

синтетических металлопорфиринов доказана. Однако серьезным препятствием в проведении подобных исследований служит отсутствие эффективных подходов к получению высокочистых концентратов металлопорфиринов из нефтяного сырья.

Высокомолекулярные нефтяные компоненты (смолы и асфальтены), в которых концентрируются металлопорфирины, имеют многокомпонентный состав, в том числе содержат гетероатомные серо-, азот и кислородсодержащие соединения. Поэтому при выделении нефтяных металлопорфиринов в состав их концентрата вовлекается значительное количество нежелательных примесей. Единственным оптимальным на сегодняшний день методом получения концентратов металлопорфиринов является хроматография. Однако, чтобы добиться глубокой очистки металлопорфиринов методом колоночной хроматографии с применением стандартных неподвижных фаз (силикагель, оксид алюминия), требуется как минимум три стадии очистки, для каждой из которых необходим тщательный подбор состава элюентов, а также высокий расход адсорбента и органических растворителей [28, 29].

Ранее по разработанной нами методологии из асфальтенового концентрата нефти были получены деметаллированные порфирины [30, 31]. Поскольку природа координационного центра существенно влияет на каталитическую активность металлокомплекса, в настоящей работе были синтезированы комплексы нефтяных порфиринов с рядом переходных металлов (Cu, Co, Zn, Ni). Для оценки применимости полученных нефтяных металлопорфиринов в процессах каталитического окисления в лабораторных условиях изучена их активность в реакциях эпоксидирования алканов и окисления спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли химические реагенты квалификации х.ч. или ч.д.а, а также технический кислород в баллонах по ГОСТ 5583-78.

Получение деметаллизированных нефтяных порфиринов. Деметаллизированные порфирины были получены из асфальтенов тяжелой нефти Смородинского месторождения (РФ). В отличие от наших предыдущих работ [30, 31], новый методический подход имеет принципиальные отличия. В круглодонной колбе к измельченным асфальтам (10 г) добавляли концентрированную (94%) серную кислоту (200 г). Суспензию асфальтенов с серной кислотой перемешивали на магнитной мешалке при температуре 20°C в течение 30 мин. Затем в эту суспензию по каплям в течение 15 мин добавляли дистиллированную воду (280 мл) при постоянном перемешивании и охлаждении на водяной бане со льдом. Из суспензии фильтрованием на воронке Бюхнера получали фильтрат розового цвета, который затем нейтрализовывали 20%-ным раствором NaOH. Из полученного раствора деметаллизированные порфирины экстрагировали хлороформом с последующей отгонкой основного объема растворителя на роторном испарителе. Полученные деметаллизированные порфирины затем очищали на хроматографической колонке с силикагелем (АСКГ) с использованием хлороформа в качестве элюента.

Получение нефтяных медь- и цинкпорфиринов. Деметаллизированные нефтяные порфирины (50 мг, 0,1 ммоль) растворяли в хлороформе (50 мл). Десятикратный мольный избыток ацетата меди $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или цинка $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (200 и 220 мг соответственно, 1 ммоль) смешивали с небольшим количеством метанола (5 мл) и добавляли к раствору деметаллизированных порфиринов. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч, после чего промывали деионизированной водой для удаления непрореагировавшей соли и отгоняли хлороформ на роторном испарителе. Выход: 97% (медьпорфирины), 95% (цинкпорфирины).

Получение нефтяных кобальтпорфиринов. Деметаллизированные порфирины (50 мг, 0,1 ммоль) растворяли в AcOH (50 мл). $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (75 мг, 0,3 ммоль) добавляли к раствору порфиринов, который затем перемешивали при ком-

натной температуре в течение 4 ч. По окончании реакции продукт экстрагировали хлороформом (2×20 мл), промывали деионизированной водой и отгоняли растворитель. Выход: 93%.

Получение нефтяных никельпорфиринов. Деметаллизированные нефтяные порфирины (50 мг, 0,1 ммоль) растворяли в ДМФА (50 мл). $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (77 мг, 0,31 ммоль) добавляли к раствору деметаллизированных порфиринов, который затем кипятили при перемешивании в течение 6 ч. По окончании реакции ДМФА отгоняли на роторном испарителе, продукт растворяли в хлороформе (20 мл), промывали деионизированной водой и отгоняли растворитель. Выход: 93%.

Анализ металлопорфиринов. Выход полученных металлопорфиринов от теоретически возможного рассчитывали, исходя из средней молекулярной массы деметаллизированных порфиринов, равной 500,6 г/моль. За среднюю молекулярную массу синтезированных нефтяных металлопорфиринов принимали значение молекулярной массы исходных деметаллизированных порфиринов, увеличенное на величину атомной массы соответствующего металла (за вычетом массы двух протонов).

Спектры электронного поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали на спектрометре ПЭ-5400УФ («Экросхим», Россия) в кварцевых кюветах с толщиной слоя раствора 10 мм.

Масс-спектры МАЛДИ получали на приборе UltraFlex III MALDI-TOF/TOF (Bruker Daltonics GmbH, Германия) в линейном режиме с использованием Nd : YAG лазера (355 нм). Регистрировали положительно заряженные ионы; в качестве матрицы применяли 1,8,9-тригидроксиантрацен. Матрицу и анализируемый образец наносили на стальную мишень MTP AnchorChipTM, используемую в исследованиях по масс-спектрометрии МАЛДИ, последовательно в виде 1%-ных растворов в толуоле объемом 0,5 мкл.

ИК-спектры регистрировали на приборе Spectrum One FTIR Spectrometer (PerkinElmer, США) в диапазоне 4000–400 cm^{-1} . Образцы наносили в виде раствора в толуоле на диск из KBr и высушивали до образования тонкой пленки. Базовую линию проводили при помощи программы OPUS.

Состав реакционной смеси анализировали на хроматомасс-спектрометре AutoSystem XL/TurboMass Gold (PerkinElmer, США), укомплектованного капиллярной колонкой Elite-5MS (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,25 мм, толщина неподвижной фазы — 0,25 мкм). Температурный режим капиллярной колонки: выдержка в течение 15 мин при 30°C, затем подъем температуры до 250°C со скоростью 10°C/мин. Начальное давление газа-носителя (гелий) в испарителе хроматографа — 20 кПа, температура источника ионов — 220°C, объем вводимой пробы образца — 1 мкл. Идентификацию продуктов каталитических реакций осуществляли путем сравнения их масс-спектров (электронная ионизация при 70 эВ, полный ионный ток) с эталонными масс-спектрами в базе NIST.

Эпоксидирование алkenов и окисление спиртов. В качестве модельных реакций для оценки каталитической активности металлопорфиринов использовали эпоксидирование алkenов и окисление спиртов.

В круглодонную колбу, содержащую 5 мл растворителя, добавляли металлопорфирин (2 мкмоль) и алкан (5 ммоль). В качестве окислителей были использованы пероксид водорода (10 ммоль, в присутствии 1,5 ммоль NaHCO₃) или газообразный кислород (рис. 1). В ряде случаев в качестве соокислителя в реакции эпоксидирования алkenов кислородом добавляли изобутиральдегид (3 ммоль). Продукты реакции не выделяли, конверсию и выход определяли, исходя из площадей хроматографических пиков. При

проводении реакций в водной среде анализируемые соединения предварительно экстрагировали хлороформом.

В случае окисления спиртов в круглодонной колбе, содержащей 5 мл толуола, растворяли металлопорфирин (2 мкмоль), первичный спирт (1 ммоль), изобутиральдегид (3 ммоль) и нагревали до 60°C. При достижении заданной температуры в раствор начинали подавать кислород через стеклянную трубку, поддерживая при этом избыточное давление в колбе на уровне 1 атм. Раствор интенсивно перемешивали на обогреваемой магнитной мешалке в течение 2 ч, поддерживая температуру на уровне 60°C (рис. 2). Продукты реакции не выделяли, конверсию и выход определяли хроматографически, исходя из площадей хроматографических пиков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка асфальтенов нефти концентрированной серной кислотой с последующей хроматографической очисткой приводит к образованию деметаллизированных порфиринов высокой спектральной чистоты, сопоставимой с таковой у синтетического октаэтилэтилпорфирина, что подтверждается спектрами электронного поглощения продуктов реакции (рис. 3). В результате кислотной экстракции происходит удаление ванадила из координационной сферы порфирина, что приводит к сдвигу полосы Сорэ в более коротковолновую область (с 408 до 400 нм), а также появлению четырех Q-полос, характерных для деметаллизированных нефтяных порфиринов (рис. 3).

При получении металлопорфиринов металлов из деметаллизированных нефтяных порфиринов с использованием ацетатов металлов Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ и Zn²⁺ наиболее мягкие условия комплексообразования наблюдались для ионов меди и цинка; реакция проходила при комнатной температуре в смеси метанол—хлороформ. Комплексообразование с ацетатом Co проводили

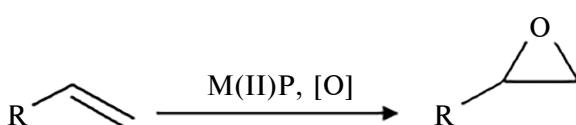


Рис. 1. Эпоксидирование алkenов, катализируемое металлопорфиринами.

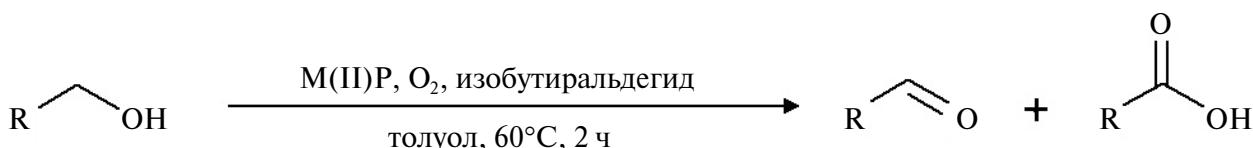


Рис. 2. Окисление спиртов, катализируемое металлопорфиринами.

в уксусной кислоте из-за его недостаточной растворимости в спирте. Для получения никельпорфиринов потребовались более жесткие условия: нагрев до 150°C в ДМФА. Полная конверсия исходных порфириновых оснований с образованием соответствующих металлопорфириновых комплексов подтверждается УФ-спектроскопи-

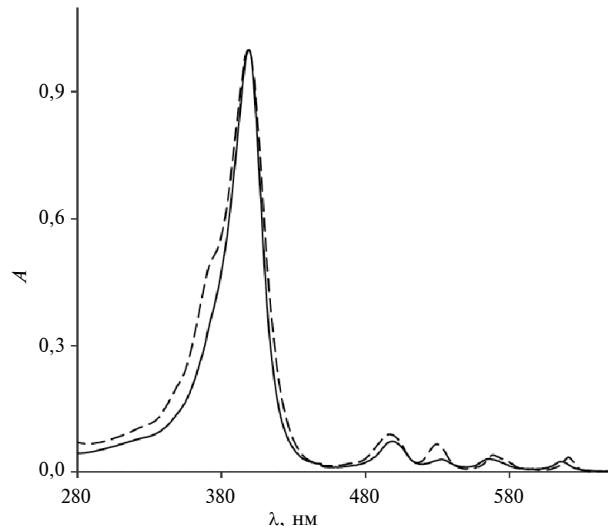


Рис. 3. Спектры электронного поглощения A деметаллированных нефтяных порфиринов (сплошная линия) и синтетического октаэтилпорфирина (пунктирная линия) в хлороформе.

ческим анализом реакционных смесей, приведенных в табл. 2.

Синтезированные металлопорфирины были идентифицированы также методом масс-спектрометрии (рис. 4).

Масс-спектры кобальт-, никель-, медь- и цинкпорфиринов по сравнению со спектром исходных деметаллированных порфиринов сдвинуты в сторону более высоких масс на величину атомной массы соответствующего металла (за вычетом массы двух протонов). Полноту прохождения комплексообразования подтверждает отсутствие на масс-спектрах пиков деметаллированных нефтяных порфиринов.

Таблица 2. Спектральные данные синтезированных металлопорфиринов

Металл	λ_{\max} (нм) в CHCl_3		
	полоса Соре	β -полоса	α -полоса
Co	412	578	592
Cu	398	524	563
Zn	401	531	567
Ni	392	512	553

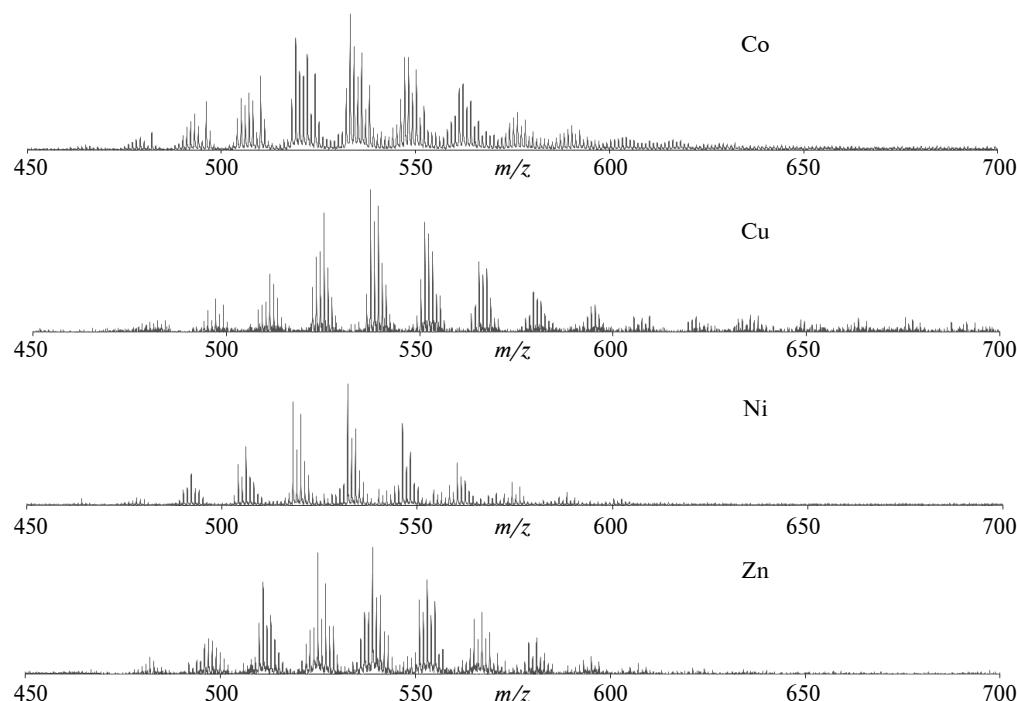


Рис. 4. Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времязадержкой анализа (МАЛДИ-ВП-МС) нефтяных металлопорфиринов.

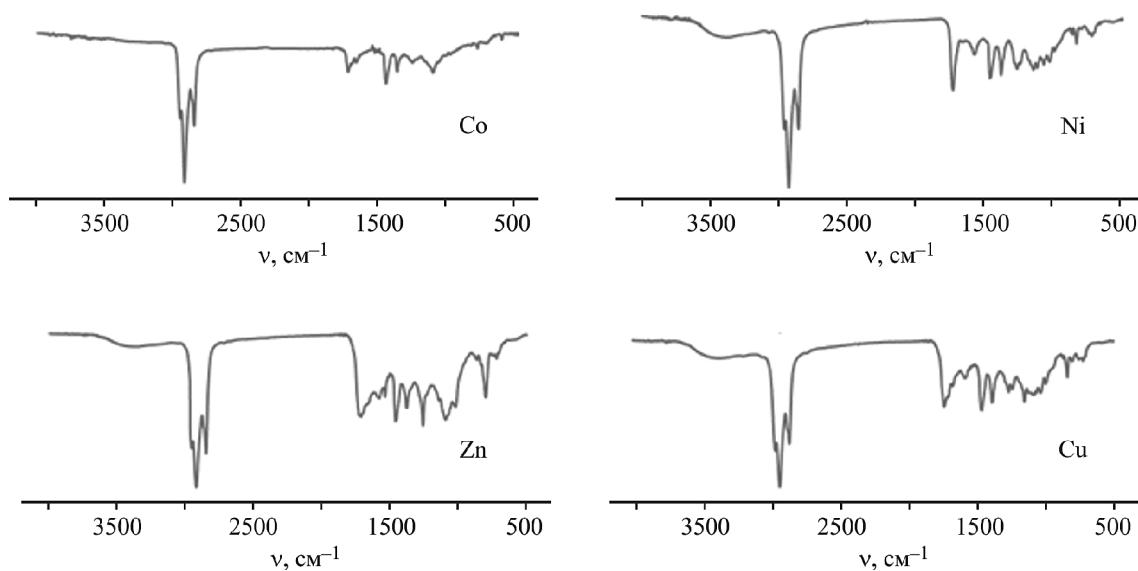


Рис. 5. ИК-спектры синтезированных нефтяных металлопорфиринов.

На ИК-спектрах полученных металлопорфиринов (рис. 5) отсутствуют выраженные полосы валентных колебаний связи N—H (~ 3400 нм), что подтверждает образование связей N—металл.

Для характеристики катализитической активности металлопорфиринов и их структурных аналогов в качестве модельной реакции часто используют реакции эпоксидирования алканов и окисления спиртов в различных условиях (см. Экспериментальную часть). В табл. 3 приведена оценка катализитической активности синтезированных металлопорфиринов в этих реакциях. Анализ реакционных смесей с участием синтезированных металлопорфиринов, а также контрольный эксперимент без добавления катализатора показал появление небольшого количества 1,2-эпоксигексана во всех случаях (табл. 3, п. 1–5). Выход целевого продукта оказался одинаково малым во всех экспериментах при окислении пероксидом водорода, включая контрольный, что указывает на отсутствие заметной катализитической активности исследованных металлопорфиринов в изученных условиях.

Замена пероксида водорода газообразным кислородом также дала отрицательный результат (табл. 3, п. 6–9). Введение в реакцию изобутиральдегида, известного соокислителя в реакции эпоксидирования алканов кислородом, также не привело к образованию эпоксидов в случае никель-, цинк- и медьпорфиринов (табл. 3,

п. 11–13). Исключением оказались нефтяные кобальтпорфирины, в присутствии которых произошла 100%-ная конверсия циклогексана и 1-октена с образованием 1,2-эпоксициклогексана и 1,2-эпоксиоктана соответственно (табл. 3, п. 10 и 14).

Система «нефтяные кобальтпорфирины–изобутиральдегид» оказалась катализически активной и в реакции окисления первичных спиртов кислородом (табл. 4). Практически количественная конверсия бензилового и бутилового спиртов происходила с образованием бензальдегида и бутановой кислоты соответственно. Комплексы никеля, меди и цинка при окислении спиртов также оказались неактивными.

Таким образом, в реакциях эпоксидирования алканов и окисления спиртов кислородом катализитическую активность проявили только нефтяные кобальтпорфирины, что, по всей видимости, связано со способностью кобальта(II) координировать изобутиральдегид. Следует отметить, что, по литературным данным, данная реакция с участием изобутиральдегида может протекать не только с кобальтовыми, но и с никелевыми, марганцевыми, рутениевыми и другими синтетическими комплексами порфириновой и непорфириновой структуры. Поэтому вопрос катализитической активности некобальтовых нефтяных металлопорфиринов остается открытым. Возможно, варьирование условий катализитической

Таблица 3. Каталитическая активность нефтяных металлопорфиринов

№	Реактант	Условия реакции	Окислитель	Катализатор	Конверсия, %	Выход эпоксида, %
1	Гексен-1	NaHCO ₃ , 60°C, 3 ч, MeCN/H ₂ O (3 : 2)	H ₂ O ₂	CoP	—	~20
2				NiP	—	~20
3				CuP	—	~20
4				ZnP	—	~20
5				—	—	~20
6	Октен-1	дихлорметан 25°C, 5 ч	O ₂ , 1 атм	CoP	0	0
7				NiP	0	0
8				CuP	0	0
9				ZnP	0	0
10	Циклогексен	изобутиральдегид 25°C, 2 ч, дихлорметан	O ₂ , 1 атм	CoP	100	качественный ¹
11				NiP	0	0
12				CuP	0	0
13				ZnP	0	0
14	Октен-1	изобутиральдегид 25°C, 2 ч, дихлорметан	O ₂ , 1 атм	CoP	100	качественный ¹

¹ Вывод о количественном выходе продукта сделан на основании присутствия на хроматограмме реакционной смеси единственного пика целевого эпоксида, а также сопоставимых площадей хроматографических пиков алкена до начала реакции и эпоксида после ее завершения.

Таблица 4. Каталитическая активность нефтяных металлопорфиринов в реакции окисления спиртов

№	Реактант	Катализатор	Конверсия, %	Продукты	Выход ¹ , %
1	Бензиловый спирт	NiP	0	—	—
2		CuP	0	—	—
3		ZnP	0	—	—
4		CoP	>90	бензальдегид бензойная к-та	>90 0
5	n-Бутанол	NiP	0	—	—
6		CuP	0	—	—
7		ZnP	0	—	—
8		CoP	86	бутаналь бутановая к-та	17 59

¹ Значения получены на основе площадей хроматографических пиков и приведены только для приблизительной оценки количества продуктов каталитической реакции.

реакции (температура, растворитель, давление) позволит осуществить ее и с другими нефтяными металлопорфиринами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые получены спектрально чистые деметаллированные порфирины не посредственно из асфальтенов нефти. Охарактеризованы синтезированные из них комплексы

с различными металлами: кобальтом, никелем, медью, цинком. Впервые показана возможность использования металлокомплексов, полученных из нефтяных порфиринов в реакциях каталитического эпоксидирования алканов и окисления спиртов. Нефтяные порфирины кобальта оказались эффективными катализаторами этих процессов. Нефтяные порфирины меди, никеля и цинка не проявили каталитическую активность в исследуемых условиях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 124060500015-0.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую помощь в проведении исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Тазеев Дамир Ильдарович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7074-6508>, SPIN-код: 8875-2280

Миронов Николай Александрович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1519-6600>, SPIN-код: 7668-7927

Милордов Дмитрий Валерьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2665-526X>, SPIN-код: 5725-1461

Тазеева Эльвира Габидулловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>, SPIN-код: 4802-3772

Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>, SPIN-код: 9490-4620

Якубов Махмут Ренатович, д.х.н., доцент, ORCID: <https://doi.org/0000-0003-0504-5569>, SPIN-код: 1937-2391

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Che C.M., Huang J.S. Metalloporphyrin-based oxidation systems: From biomimetic reactions to application in organic synthesis // Chem. Commun. 2009. № 27. P. 3996–4015.
<https://doi.org/10.1039/b901221d>
2. Hu X., Huang Z., Gu G., Wang L., Chen B. Heterogeneous catalysis of the air oxidation of thiols by the cobalt porphyrin intercalated into a phosphatoantimonite acid host // J. Mol. Catal. A: Chem. 1998. V. 132, № 2–3. P. 171–179.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00240-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00240-9)
3. Hassanein M., Gerges S., Abdo M., El-Khalafy S. Catalytic activity and stability of anionic and cationic water soluble cobalt(II) tetraarylporphyrin complexes in the oxidation of 2-mercaptopropanoate by molecular oxygen // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 240, № 1–2. P. 22–26.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.043>
4. Ehsani M.R., Safadoost A.R., Avazzadeh R., Barkhordari A. Kinetic study of ethyl mercaptan oxidation in presence of Merox catalyst // Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2013. V. 32. P. 71–80.
5. Payamifar S., Abdouss M., Poursattar Marjani A. An overview of porphyrin-based catalysts for sulfide oxidation reactions // Polyhedron. 2025. V. 269. ID 117389.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2025.117389>
6. Raveena R., Bajaj A., Tripathi A., Kumari P. Recent catalytic applications of porphyrin and phthalocyanine-based nanomaterials in organic transformations // SynOpen. 2025. V. 9, № 2. P. 138–156.
<https://doi.org/10.1055/a-2541-6382>
7. Tagliatesta P., Floris B., and Galloni P. Recent developments in the formation of carbon–carbon bond reactions catalyzed by metalloporphyrins // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2003. V. 7, № 5. P. 351–356.
<https://doi.org/10.1142/S1088424603000458>
8. Estrada-Montano A.S., Gomez-Benitez V., Camacho-Davila A., Rivera E., Morales-Morales D., Zaragoza-Galan G. Metalloporphyrins: Ideal catalysts for olefin epoxidations // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2022. V. 26, № 12. P. 821–836.
<https://doi.org/10.1142/s1088424622300051>
9. Che C.M., Lo V.K.Y., Zhou C.Y., Huang J.S. Selective functionalisation of saturated C–H bonds with metalloporphyrin catalysts // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 1950–1975.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00142b>
10. Costas M. Selective C–H-oxidation catalysed by metalloporphyrins // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255, № 23–24. P. 2912–2932.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.06.026>
11. Le Maux P., Srour H.F., Simonneaux G. Enantioselective water-soluble iron-porphyrin-catalysed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide and hydroxylation with iodobenzene diacetate // Tetrahedron. 2012. V. 68, № 29. P. 5824–5828.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.05.014>
12. Haber J., Matachowski L., Pamin K., Poltowicz J. The effect of peripheral substituents in metalloporphyrins on their catalytic activity in Lyons system // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 198, № 1–2. P. 215–221.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00688-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00688-X)

13. *Guo C.C., Liu X.Q., Liu Q., Liu Y., Chu M.F., Lin W.Y.* First industrial-scale biomimetic oxidation of hydrocarbon with air over metalloporphyrins as cytochrome P-450 monooxygenase model and its mechanistic studies // *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2009. V. 13, № 12. P. 1250–1254.
<https://doi.org/10.1142/S1088424609001613>
14. *Nakagaki S., Ferreira G.K.B., Ucoski G.M., de Freitas Castro K.A.D.* Chemical reactions catalysed by metalloporphyrin-based metal-organic frameworks // *Molecules*. 2013. V. 18, № 6. P. 7279–7308.
<https://doi.org/10.3390/molecules18067279>
15. *Barona-Castaño J.C., Carmona-Vargas C.C., Brocksom T.J., de Oliveira K.T.* Porphyrins as catalysts in scalable organic reactions // *Molecules*. 2016. V. 21, № 3. ID 310.
<https://doi.org/10.3390/molecules21030310>
16. *Zhang J.L., Che C.M.* Soluble polymer-supported ruthenium porphyrin catalysts for epoxidation, cyclopropanation, and aziridination of alkenes // *Org. Lett.* 2002. V. 4, № 11. P. 1911–1914.
<https://doi.org/10.1021/o10259138>
17. *Yu X.Q., Huang J.S., Yu W.Y., Che C.M.* Polymer-supported ruthenium porphyrins: versatile and robust epoxidation catalysts with unusual selectivity // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122, № 22. P. 5337–5342.
<https://doi.org/10.1021/ja000461k>
18. *Zhang J.L., Zhou H.B., Huang J.S., Che C.M.* Dendritic ruthenium porphyrins: A new class of highly selective catalysts for alkene epoxidation and cyclopropanation // *Chem. Eur. J.* 2002. V. 8, № 7. P. 1554–1562.
[https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020402\)8:7<1554::AID-CHEM1554>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020402)8:7<1554::AID-CHEM1554>3.0.CO;2-R)
19. *Zhang J.L., Che C.M.* Dichlororuthenium(IV) complex of meso-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphyrin: active and robust catalyst for highly selective oxidation of arenes, unsaturated steroids, and electron-deficient alkenes by using 2,6-dichloropyridine N-oxide // *Chem. Eur. J.* 2005. V. 11, № 13. P. 3899–3914.
<https://doi.org/10.1002/chem.200401008>
20. *Nam W., Oh S., Sun Y.J., Kim J., Kim W., Woo S.K., Shin W.* Factors affecting the catalytic epoxidation of olefins by iron porphyrin complexes and H_2O_2 in protic solvents // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68, № 20. P. 7903–7906.
<https://doi.org/10.1021/jo034493c>
21. *Collman J., Zhang X., Lee V., Uffelman E., Brauman J.* Regioselective and enantioselective epoxidation catalysed by metalloporphyrins // *Science*. 1993. V. 261, № 5127. P. 1404–1411.
<https://doi.org/10.1126/science.8367724>
22. *Groves J.T., Myers R.S.* Catalytic asymmetric epoxidations with chiral iron porphyrins // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105, № 18. P. 5791–5796.
<https://doi.org/10.1021/ja00356a016>
23. *Rose E., Andrioletti B., Zrig S., Quelquejeu-Etheve M.* Enantioselective epoxidation of olefins with chiral metalloporphyrin catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2005. V. 34. P. 573–583.
<https://doi.org/10.1039/b405679p>
24. *Stephenson N.A., Bell A.T.* Mechanistic insights into iron porphyrin-catalysed olefin epoxidation by hydrogen peroxide: Factors controlling activity and selectivity // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 275, № 1–2. P. 54–62.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.05.005>
25. *Cunningham I.D., Danks T.N., Hay J.N., Hamerton I., Gunathilagan S.* Evidence for parallel destructive, and competitive epoxidation and disproportion pathways in metalloporphyrin-catalysed alkene oxidation by hydrogen peroxide // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. P. 6847–6853.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00639-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00639-1)
26. *Mironov N.A., Milordov D.V., Abilova G.R., Yakubova S.G., Yakubov M.R.* Methods for studying petroleum porphyrins (review) // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59, № 10. P. 1077–1091.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119100074>
27. *Zhao X., Xu C., Shi Q.* Porphyrins in Heavy Petroleums: A Review. In: *Structure and modeling of complex petroleum mixtures, Structure and Bonding*, Xu C., Shi Q. (Eds.). ISSN 0081-5993. Springer, Cham., 2015. P. 39–70.
https://doi.org/10.1007/430_2015_189
28. *McKay Rytting B., Singh I.D., Kilpatrick P.K., Harper M.R., Mennito A.S., Zhang Y.* Ultrahigh-purity vanadyl porphyrins // *Energy Fuels*. 2018. V. 32, № 5. P. 5711–5724.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03358>
29. *Tazeer D., Musin L., Mironov N., Milordov D., Tazeeva E., Yakubova S., Yakubov M.* Complexes of transition metals with petroleum porphyrin ligands: preparation and evaluation of catalytic ability // *Catalysts*. 2021. V. 11, № 12. ID 1506.
<https://doi.org/10.3390/catal11121506>
30. *Милордов Д.В., Усманова Г.Ш., Якубов М.Р., Якубова С.Г., Романов Г.В.* Сопоставительный анализ экстракционных методов выделения порфиринов из асфальтенов тяжелой нефти // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 3(577). С. 29–32. [Milordov D.V., Usmanova G.Sh., Yakubov M.R., Yakubova S.G., Romanov G.V.] Comparative analysis of extractive methods of porphyrin separation from heavy oil asphaltenes // *Chem. Technol. Fuels Oils*. 2013. V. 49, № 3. P. 232–238.
<https://doi.org/10.1007/s10553-013-0435-7>
31. *Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Usmanova G. Sh.* Sulfuric acid assisted extraction and fractionation of porphyrins from heavy petroleum residuals with a high content of vanadium and nickel // *Petrol. Sci. Technol.* 2015. V. 33, № 9. P. 992–998.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1030078>

УДК 665.775.4

О СВЯЗИ СТРУКТУРНЫХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ

© 2025 г. Т. В. Дударева*, И. А. Красоткина, В. Н. Горбатова, И. В. Гордеева

Федеральный исследовательский Центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,

Москва, 119991 Россия

*E-mail: yanadva@mail.ru

Поступила в редакцию 25 апреля 2025 г.

После доработки 21 мая 2025 г.

Принята в печать 02 июля 2025 г.

Исследован групповой химический состав восьми российских дорожных битумов с диапазоном пениетрации от 60 до $115 \times 0,1$ мм, четыре из которых были подвергнуты процедурам кратковременного и долгосрочного термоокислительного старения. С целью оценки наличия взаимосвязей между структурными параметрами, реологическими параметрами и параметрами модели Кристенсена – Андерсона в температурном диапазоне от 35 до -11°C , выполнены реологические исследования двумя вариантами испытания частотной развертки. Оценено влияние сложности термогеологического поведения образцов на сходимость экспериментальных и расчетных данных комплексного модуля. Показана связь коллоидного индекса Гестеля (CI_G) и температурной границы сближения принципа температурно-временной суперпозиции. Исследованы температурные зависимости параметра m , определяемого из первой части усталостного теста линейной амплитудной развертки, и показана корреляция этого параметра с обратной температурой, что позволяет рассматривать наклон кривой $m(1/T)$ пропорциональным энергии активации, связанной со стойкостью образца к нарастанию дефектов при циклической нагрузке. Показана корреляция наклона кривой $m(1/T)$ с реологическим индексом (R) в зависимости от сложности термогеологического поведения образцов¹.

Ключевые слова: битум, групповой химический состав, частотная развертка, СА-модель, параметр m

DOI: 10.31857/S0028242125030022, **EDN:** LCXHNZ

Химический состав современного битума, применяемого в качестве вяжущего в дорожном строительстве, зависит от источника нефти и процесса производства и может сильно различаться при одной и той же марке битума, определяемой по пенетрации или по классификации PG (Performance Grade). В состав битума, кроме углеводородов, входит большое количество разнообразных гетероатомных соединений, различающихся по молекулярной массе и полярности. Групповой химический состав битума принято разделять на основные четыре фракции – SARA: насыщенные углеводороды (S), ароматические (Ar), смолы (R) и асфальтены (As) [1].

Среди структурных параметров, определяемых через различные варианты соотношений этих фракций, особое место занимает коллоидный индекс Гестеля (Gaestel Colloidal Index), также называемый индексом коллоидной нестабильности (Colloidal Instability Index), а также асфальтеновый индекс (Asphaltene Index). Большой объем исследований посвящен влиянию группового химического состава и структурных параметров битума на различные реологические параметры [2–10]. Особую роль в термогеологическом поведении битума играют микроструктуры, образующиеся при фазовом разделении битума [11–12] и определяющиеся агрегацией при температурах 40–90°C асфальтенов и предельных углеводородов, формирующих Peri phase, окружающую достаточно протяженные (до не-

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242125030022

скольких микрон) кристаллические структуры Catana phase (Bee-like phase). Кроме того, при более низких температурах возможно формирование микрокристаллов циклоалканов или части предельных углеводородов [13–16].

Различная температурная чувствительность компонентов битума к перестройкам структуры определяет реологическое поведение битума при изменении температуры. Для одних битумов характерно простое термогеологическое поведение, когда выполняется принцип температурно-временной суперпозиции, для других – сложное. С этим явлением связаны трудности математического описания поведения битума в широком диапазоне частот и температур [17].

Оценка сложности термогеологического поведения материала проводится при измерении в области линейной вязкоупругости комплексного модуля (G^*) в некотором частотном диапазоне при нескольких температурах. Затем, в предположении, что материал термогеологически простой, т.е. подчиняется принципу температурно-временной суперпозиции (TBC или TTS), строится эталонная, или основная (master), кривая $G^*(\omega_c)$. Для математического описания таких кривых предлагается несколько моделей [18]. Для средних температур широко используют модель Кристенсена–Андерсона (Christensen–Anderson, CA-модель) [19]:

$$|G^*(\omega)| = G_g \left[1 + (\omega_c / \omega)^{\log 2 / R} \right]^{-R / \log 2} \quad (1)$$

где G^* – комплексный модуль (Па) при частоте ω (рад/с); G_g – модуль стеклования; ω_c – частота кроссовера, соответствующая значению фазового угла (δ) 45° при равенстве модуля упругости (G') и модуля потерь (G''); R – реологический индекс, определяемый как разница между модулем стеклования (G_g) и комплексным модулем (G^*) при ω_c . Считается, что реологический индекс (R) прямо пропорционален ширине спектра релаксации и указывает на реологический тип битума. G_g при сдвиге обычно принимается равным 1 ГПа.

Цель работы – оценка сложности термогеологического поведения российских битумов различных производителей, для которых характерно достаточно большое содержание предельных углеводородов. Учитывая то, что за время, прошедшее после разработки CA-модели, техноло-

гия нефтепереработки как в мире, так и в России претерпела значительные изменения, авторы ставили перед собой задачу оценить наличие взаимосвязи между структурными параметрами битумов различного группового состава, параметрами CA-модели – частотой кроссовера (ω_c) и реологическим индексом (R) – и реологическими параметрами, используемыми при оценке стойкости материала к усталостному растрескиванию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе было исследовано восемь нефтяных дорожных битумов российского производства. Основные характеристики битумов представлены в табл. 1, где они расположены в порядке возрастания пенетрации в направлении слева направо.

Четыре битума (B, D, E и F) были дополнительно подвергнуты процедурам RTFO- (ГОСТ 33140-2014) и PAV-старения (ГОСТ Р 58400.5-2019). За счет этого общее количество исследованных образцов увеличилось до 16. Для маркировки старения в дальнейшем использованы индексы: 1 – для несостаренных, 2 – для RTFO- и 3 – для PAV-состаренных образцов.

Реологические исследования образцов выполняли на реометре динамического сдвига MCR 702e фирмы Anton Paar (Австрия) методом частотной развертки двумя способами:

1) последовательные испытания одного образца при температурах 30, 20, 10, 0 и -10°C с терmostатированием при каждой температуре в течение 10 мин при деформации $\gamma = 0,05\%$ и частоте $\omega = 0,1\text{--}100$ рад/с;

Таблица 1. Физико-механические свойства различных битумов

Шифр образца	A	B	C	D	E	F	G	H
P_{25} , 0,1 мм*	60	67	74	75	90	103	110	115
$T_{\text{киш}}$, $^\circ\text{C}$ *	48	47	49	48	53	43	44	45
T_{xp} , $^\circ\text{C}$ *	-18	-18	-22	-29	-29	-9	-25	-23
D_0 , см*	6	0,5	3,7	4	4,3	0,5	5,2	5,2

* P_{25} – глубина проникания иглы (пенетрация) при 25°C ; $T_{\text{киш}}$ – температура размягчения по кольцу и шару; T_{xp} – температура хрупкости по Фраасу; D_0 – растяжимость при 0°C .

2) по протоколу первой части усталостного теста линейной амплитудной развертки (LAS) [20] ($\omega = 0,2\text{--}30$ Гц; деформация 0,1%) не менее, чем при пяти температурах с шагом не более 10°C при температурах выше 19°C и с шагом 3°C при температурах ниже 19°C. Для каждой температуры использовали новый образец. Время термостатирования при температуре испытаний составляло 10 мин. Общей для всех образцов была температура 10°C.

Для проведения реологических испытаний образцы предварительно разогревали в термошкафу в течение 8 мин для снятия стерического отверждения (несостаренные – при 155–160°C, состаренные – при 165–170°C), разливали в силиконовые формы и оставляли на 24 ч. Далее выполняли испытания с использованием параллельных пластин диаметром 8 мм. Укладку образцов в реометр и их обрезку проводили при температуре 58°C. Измерительный зазор во время испытаний составлял 2 мм.

На основе вариантов 1- и 2-х испытаний частотной развертки выполняли оценку сложности термореологического поведения образцов, анализируя графики Cole–Cole – зависимости модуля потерь (G'') от модуля накопления (G') и графики Van Gorp–Palmen – зависимости фазового угла (δ) от логарифма комплексного модуля (G^*).

На основе варианта 1-х испытаний частотной развертки выполняли построение основных кривых (Master Curve) комплексного модуля (G^*), используя программное обеспечение RheoPlus фирмы Anton Paar. В качестве опорной (reference) температуры принимали 10°C.

На основе варианта 2-х испытаний частотной развертки выполняли построение Master Curve комплексного модуля (G^*), для чего экспериментальные кривые $\lg G^*(\lg \omega)$ сдвигали вручную, определяя горизонтальные коэффициенты сдвига (horizontal shift-factor) α_T , используя частоту 2 Гц. В соответствии с [20] определяли параметр m как угол наклона кривой зависимости логарифма модуля накопления (G') от логарифма частоты (ω).

Далее строили Master Curve G' и Master Curve G'' с использованием значений горизонтальных коэффициентов сдвига α_T , определенных при построении Master Curve комплексного модуля,

и по их пересечению определяли параметр ω_c в модели Кристенсена–Андерсона (СА-модель).

Для всех образцов был определен групповой химический состав в соответствии с методикой измерений группового химического состава тяжелых нефтепродуктов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением с использованием хроматографа «Градиент-М» (ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ»). В процессе испытаний происходило ступенчатое градиентно-вытеснительное разделение битума на 7 групп (в т.ч. парафино-наftenовые, легкие ароматические, средние ароматические, тяжелые ароматические, смолы I, смолы II, асфальтены) с последующей их регистрацией детектором по теплопроводности.

Отметим, что для описания принципиального подхода к делению битума на 4 фракции используется термин SARA, являющийся аббревиатурой первых букв названий фракций. Традиционно групповой углеводородный состав определяют в соответствии со стандартными и исследовательскими хроматографическими методиками, существенно различающимися между собой, поэтому аналитические результаты, полученные с помощью разных подходов, могут отличаться [21–22]. Разработан ряд процедур для идентификации и измерения фракций SARA, например гравиметрическая адсорбционная хроматография, тонкослойная хроматография с пламенно-ионизационным детектированием (TLC-FID), высокоэффективная жидкостная хроматография (HPLC), автоматизированный определитель асфальтенов в сочетании с разделением насыщенных соединений, ароматических соединений и смол (SAR-AD), многомерная высокоэффективная жидкостная хроматография (AMD-HPLC) [23].

Результаты определения с использованием хроматографа «Градиент-М» содержания парафино-наftenовых углеводородов (saturates, S), ароматических углеводородов (aromatics, Ar), смол (resins, R), и асфальтенов (asphaltene, As), а также результаты расчета структурных параметров: коллоидный индекс Гестеля (Gaestel Colloidal Index, CI_G) [24], также называемый индексом коллоидной нестабильности (Colloidal Instability Index), определенный как $CI_G = (S + As)/(R + Ar)$, и асфальтеновый индекс (Asphaltene Index, AI), определенный как $AI = (As + R)/(S + Ar)$, приведены в табл. 2. При этом содержа-

Таблица 2. Групповой химический состав и структурные параметры исследованных образцов

Шифр образца	Групповой химический состав				Структурные параметры	
	S	Ar	R	As	коллоидный индекс Гестеля (CI_G)	асфальтеновый индекс (AI)
					As + S/Ar + R	As + R/S + Ar
A-1	19,0	33,2	32,2	15,6	0,53	0,91
B-1	17,9	71,5	5,2	5,4	0,30	0,12
B-2	17,4	68,1	7,2	7,3	0,33	0,17
B-3	17,0	65,0	7,3	10,7	0,38	0,22
C-1	14,7	32,3	30,0	23,0	0,61	1,13
D-1	17,0	58,3	5,4	19,3	0,57	0,33
D-2	17,3	57,5	6,0	19,2	0,57	0,34
D-3	16,9	52,9	6,9	23,3	0,67	0,43
E-1	21,2	56,9	2,9	19,0	0,67	0,28
E-2	21,9	55,0	2,4	20,7	0,74	0,3
E-3	20,7	49,1	5,9	24,3	0,82	0,43
F-1	10,9	75,5	6,1	7,5	0,23	0,16
F-2	10,0	74,4	6,6	9,0	0,24	0,18
F-3	9,1	67,8	8,7	14,4	0,31	0,3
G-1	23,0	35,0	26,5	15,5	0,63	0,73
H-1	16,3	39,8	28,1	15,8	0,47	0,78

ние ароматики и смол является суммарным, полученным сложением трех фракций ароматики и двух фракций смол.

Диапазон значений коллоидного индекса Гестеля (CI_G) исследованных образцов составил 0,23–0,82. Учитывая отсутствие резких скачков изменения CI_G , этот структурный параметр при дальнейшем рассмотрении был выбран в качестве базового для характеристики исследованных образцов. Можно отметить основную тенденцию к росту CI_G по мере старения образцов. Также можно отметить различие в ранжировании образцов: по CI_G и по AI (см. рис. Д1), по CI_G и по пенетрации несостаренных образцов (см. табл. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одна из целей анализа экспериментальных данных частотной развертки – оценка сложности термореологического поведения образцов. Проблема российских битумов и отличие их

от многих зарубежных состоит в том, что в них содержится большой процент кристаллизующихся в области средних температур насыщенных углеводородов, и из-за мультимолекулярной структуры битумов все переходы занимают достаточно широкую область температур. В этом случае может не соблюдаться принцип температурно-временной суперпозиции. Гладкость основной кривой, полученной путем горизонтального сдвига зависимостей комплексного модуля от частоты при разных температурах, еще не дает возможность судить о применимости для этого материала принципа температурно-временной суперпозиции. Оценка термореологической сложности поведения битума может быть сделана на основе графиков, построенных по данным частотной развертки при разных температурах: графика Cole–Cole – зависимости модуля потерь (G'') от модуля упругости (G') и Black diagram – зависимость логарифма комплексного модуля (G^*) от фазового угла (δ) или графика Van Gorp–Palmen (зависимости δ от $\lg G^*$). Для термореологически простых материалов эти

графики не имеют разрывов, что в других случаях указывает на термомеханическую сложность и несоблюдение принципа температурно-временной суперпозиции [25], связанное с плавлением (кристаллизацией) и/или стеклованием некоторых SARA-фракций [14–16, 26–27].

На рис. 1а и 1б для образцов с крайними значениями CI_G – E-3 ($\text{CI}_G = 0,82$) и F-1 ($\text{CI}_G = 0,23$) приведены графики Cole–Cole, построенные на основе данных испытаний по первому способу частотной развертки, выполненной в диапазоне 30– -10°C с шагом в 10°C с использованием одного образца для всех температур испытаний. Как можно видеть, зависимости G'' от G' , полученные при разных температурах, хорошо совме-

щаются, формируя непрерывные кривые. Также хорошее совмещение было получено для всех несостаренных и состаренных образцов, приведенных в табл. 2. При анализе рис. 1б можно отметить плато при температуре -10°C , что может быть связано с процессом низкотемпературного стеклования образца F-1 с учетом того, что температура хрупкости по Фраасу данного образца составляет -9°C (см. табл. 1).

Далее для тех же образцов были построены графики Van Garp–Palmen (см. рис. 1в и 1г). Как можно видеть в обоих случаях графики имеют разрывы между кривыми, полученными при разных температурах. Но если для образца E-3 совмещение отсутствует во всем исследованном

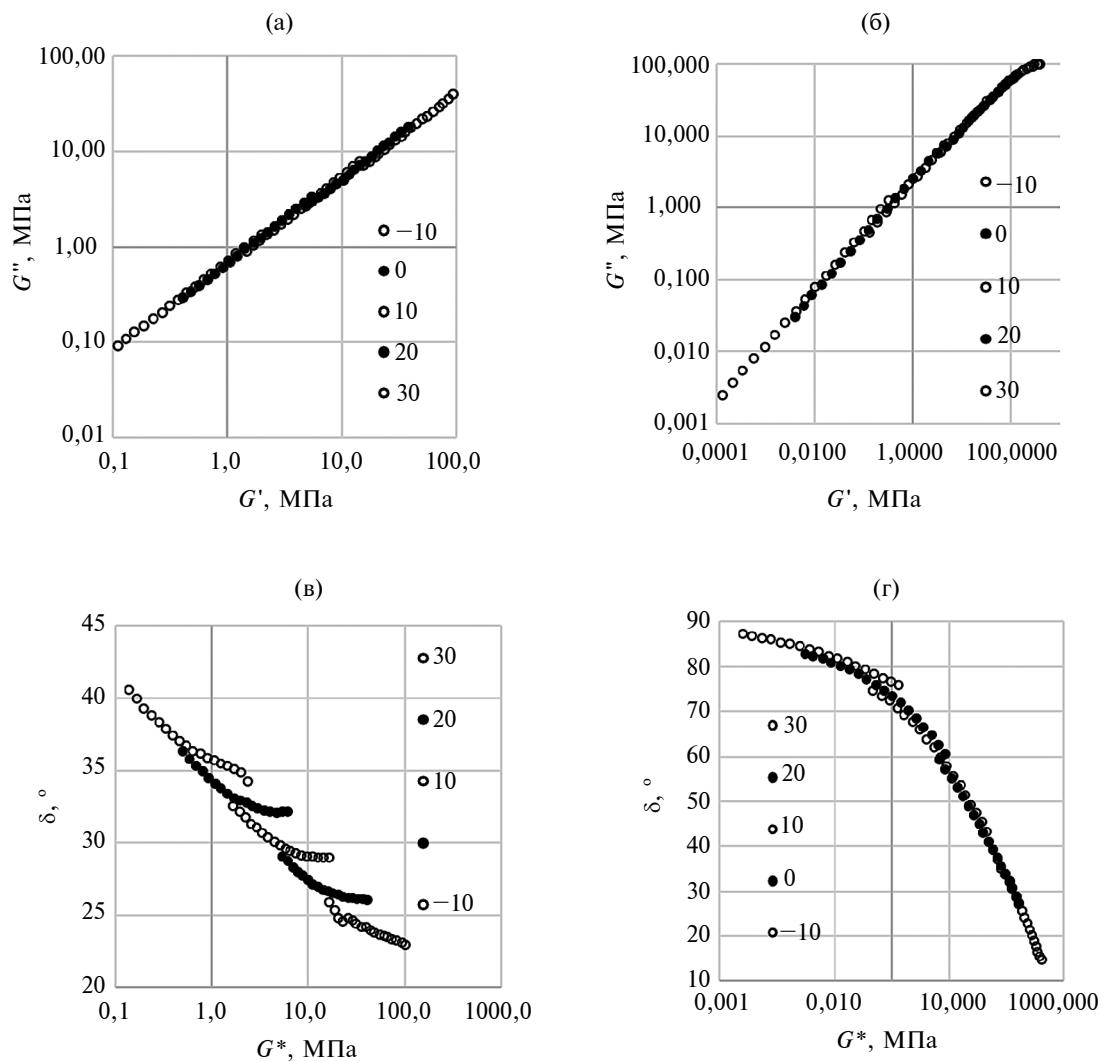


Рис. 1. Графики Cole–Cole при температурах (сверху вниз) 30, 20, 10, 0, -10°C (а, б); графики Van-Garp – Palmen при температурах (сверху вниз) 30, 20, 10, 0, -10°C (в, г) для битума E-3 ($\text{CI}_G = 0,82$) (а, в) и для битума F-1 ($\text{CI}_G = 0,23$) (б, г).

температурном интервале, то для образца F-1 в области температур 20–10°C кривые совмещаются достаточно хорошо. Графики Van-Garp-Palmen остальных образцов занимали промежуточное положение между двумя рассмотренными случаями.

Чтобы обеспечить одинаковую термоисторию образцов для каждого испытания, а также за счет меньшего шага уточнить температуру, ниже которой соблюдается принцип температурно-временной суперпозиции, было принято решение провести испытания частотной развертки вторым способом, т.е. по протоколу первой части теста линейной амплитудной развертки (LAS) [20], используя шаг 3°C при испытаниях ниже температуры 19°C и новый образец для каждой температуры. Общей для всех образцов была температура испытаний 10°C.

Было отмечено, что и в данном варианте частотной развертки вплоть до -8°C можно говорить о сложном термореологическом поведении образца E-3 ($CI_G = 0,82$) (см. рис. Д2а). RTFO-состаренный и несостаренный образцы того же битума (E-2 ($CI_G = 0,74$); E-1 ($CI_G = 0,67$), были испытаны до -11°C и также продемонстрировали сложное термореологическое поведение.

Простое термореологическое поведение было отмечено для образцов: D-3 ($CI_G = 0,67$) при температурах ниже 1°C; G-1 ($CI_G = 0,63$), C-1 ($CI_G = 0,61$), D-2 ($CI_G = 0,57$) и D-1 ($CI_G = 0,57$) – ниже 4°C; A-1 ($CI_G = 0,53$) и H-1

($CI_G = 0,47$) (см. рис. Д2б) при температурах ниже 13°C; B-3 ($CI_G = 0,38$), B-2 ($CI_G = 0,33$) – ниже 16°C; F-3 ($CI_G = 0,31$), B-1 ($CI_G = 0,3$) – ниже 22°C; F-2 ($CI_G = 0,24$) и F-1 ($CI_G = 0,23$) – ниже 19°C. При этом уменьшение коллоидного индекса Гестеля сдвигает температурную границу, разделяющую сложное и простое термореологическое поведение, в сторону более высоких температур.

Вместе с тем не удалось проследить связь температурной границы соблюдения принципа температурно-временной суперпозиции с групповым химическим составом образцов, что не удивительно, поскольку SARA-анализ не разделяет парафино-нафтеновые фракции с различной химической структурой (алканы или циклоалканы) и/или с разной длиной цепи, кристаллизация которых происходит в разных температурных областях [14, 17, 28–29].

На рис. 2 на примере трех образцов, различающихся значениями коллоидного индекса Гестеля: H-1 ($CI_G = 0,47$), F-1 ($CI_G = 0,23$), E-3 ($CI_G = 0,82$), для опорной (reference) температуры 10°C представлены графики экспериментальных и расчетных (по CA-модели) значений комплексного модуля (G^*). Для образца H-1 ($CI_G = 0,47$) (рис. 2а) можно отметить хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных. Также хорошая сходимость экспериментальных и расчетных значений G^* при опорной температуре 10°C наблюдалась при значениях CI_G от 0,67 до 0,35.

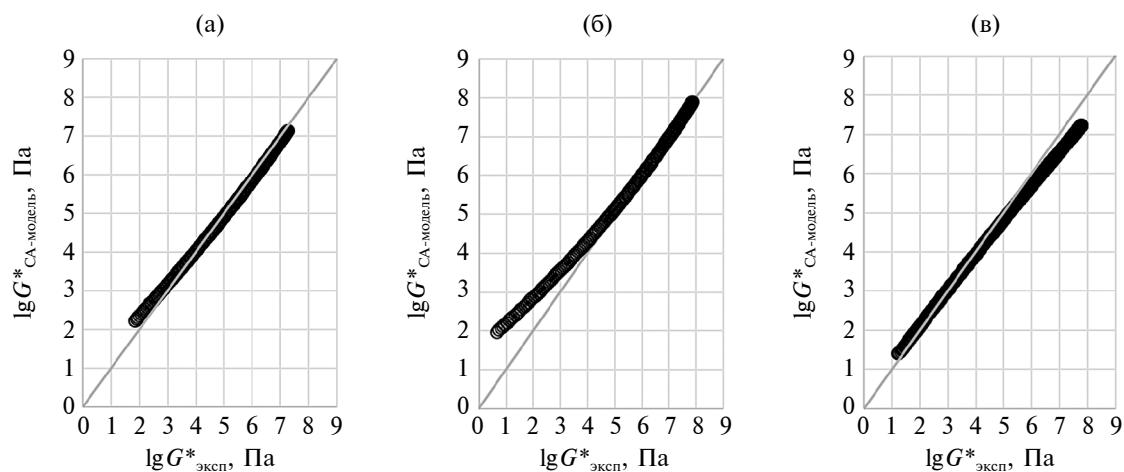


Рис. 2. Соответствие экспериментальных (Master Curve) (черный круг) и рассчитанных по модели Кристенсена–Андерсона (CA-модель) (серая кривая) значений комплексного модуля (G^*) для опорной (reference) температуры 10°C: (а) для образца H-1 ($CI_G = 0,47$); (б) для образца F-1 ($CI_G = 0,23$); (в) для образца E-3 ($CI_G = 0,82$).

В ряде случаев расчетные значения G^* демонстрировали отклонение от экспериментальных данных. Некоторое завышение расчетных значений G^* наблюдали при малых частотах (высоких температурах) для образцов с $CI_G < 0,35$ (см. рис. 2б), демонстрировавших простое термореологическое поведение при 10°C. Занижение расчетных значений G^* отмечалось для образцов с $CI_G > 0,67$ (см. рис. 2в) для образцов, демонстрировавших сложное термореологическое поведение при 10°C.

Анализ параметров СА-модели всех исследованных образцов при опорной температуре 10°C (см. табл. Д1) подтверждает, что старение приводит к уменьшению частоты кроссовера (ω_c) и, следовательно, к увеличению R (см. табл. Д1). Для частоты ω_c при 10°C не удалось найти удовлетворительной корреляции ни с одним структурным параметром ($R^2 < 0,3$).

В то же время для комплексного модуля при ω_c наблюдаем аппроксимацию с коллоидным индексом Гестеля (CI_G) при рассмотрении всего массива образцов в виде экспоненциальной функции с $R^2 = 0,86$ (рис. 3а). Однако при перестроении графика в виде зависимости реологического индекса $R = \lg G_g^* - \lg G_{\omega_c}^*$ от CI_G (рис. 3б) можно считать, что для двух групп образцов (проявляющих термореологически простое и термореологически сложное поведение при 10°C) налаживается достаточно неплохая корреляция в виде линейных функций.

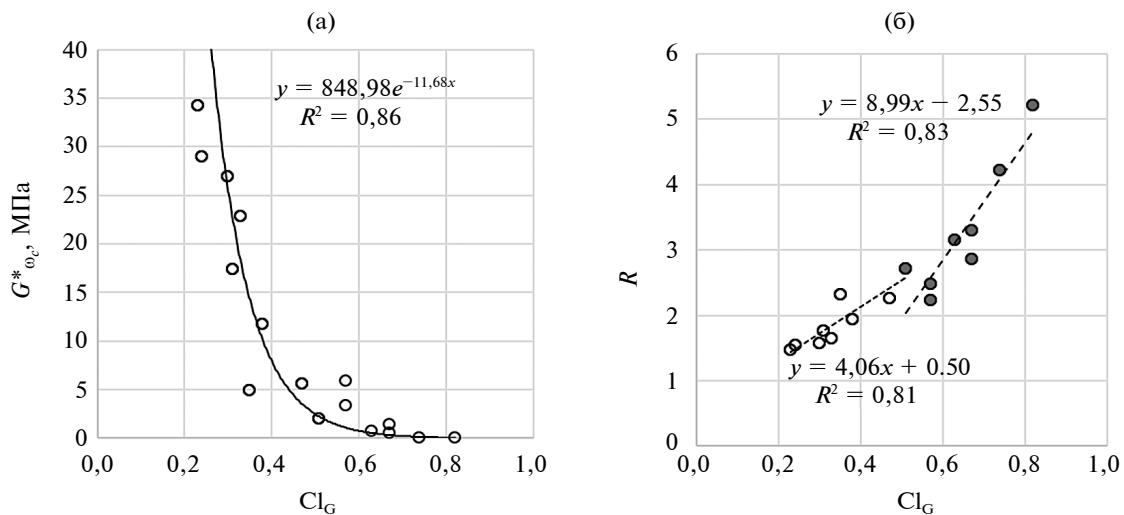


Рис. 3. Зависимость комплексного модуля при частоте кроссовера ($G^*\omega_c$) от коллоидного индекса Гестеля (CI_G): (а) для всего массива образцов; (б) зависимость реологического индекса (R) от коллоидного индекса Гестеля (CI_G) для образцов, проявляющих термореологически простое (белый круг) и термореологически сложное поведение (черный круг).

Особый интерес представило исследование связи между структурными параметрами исследованных битумов и параметром B , который при определении усталостной долговечности дорожного покрытия в результате накопления повреждений при циклических нагрузках с определенной деформацией характеризует запас прочности материала – уравнение (2) [30]:

$$N_f = A \times (\gamma_{\max})^{-B}. \quad (2)$$

Теория Шапери (Schapery) [31] полагает постоянный рост возникающих дефектов от начальной ненарушенной структуры вязкоупругого материала при циклических нагрузках, определяемый зависимостью модуля релаксации от времени. Выражение этого запаса прочности через параметр m наклон (slope) кривой зависимости логарифма модуля упругости (G') от логарифма частоты (ω) в виде уравнений, применяемых для битума (3) или для асфальтобетона и битума (4):

$$B = 2 \left(1 + \frac{1}{m} \right), \quad (3)$$

$$B = \frac{2}{m}, \quad (4)$$

подробно рассмотрено в работе [32].

Из данных частотной развертки при разных температурах был определен реологический параметр m , как наклон кривой $\lg G'$ ($\lg \omega$) в соот-

ветствии с [20], а также зависимость параметра m от обратной температуры испытаний ($1/T$) (см. рис. Д3). Для всех образцов была отмечена линейная зависимость m от $1/T$ с коэффициентом корреляции больше 0,9. Принимая во внимание то, что параметр m связан с неразрушенной структурой образца, наклон кривой $m(1/T)$ можно считать пропорциональным энергии активации процесса нарастания дефектов в исследованном температурном интервале при циклической нагрузке.

Наклон кривой $m(1/T)$, как можно видеть из рис. 4, имеет хорошую корреляцию с CI_G ($R^2=0,9328$) и с содержанием асфальтенов ($R^2=0,8087$) и отсутствие корреляции с содержанием парафино-нафтеновых углеводородов ($R^2<0,2$) (график не приводится). Это позволяет предположить, что рост дефектов структуры при циклической нагрузке образцов в исследованном температурном интервале определяется дефектами сборки жестких компонентов битума (As и S) в Peri phase.

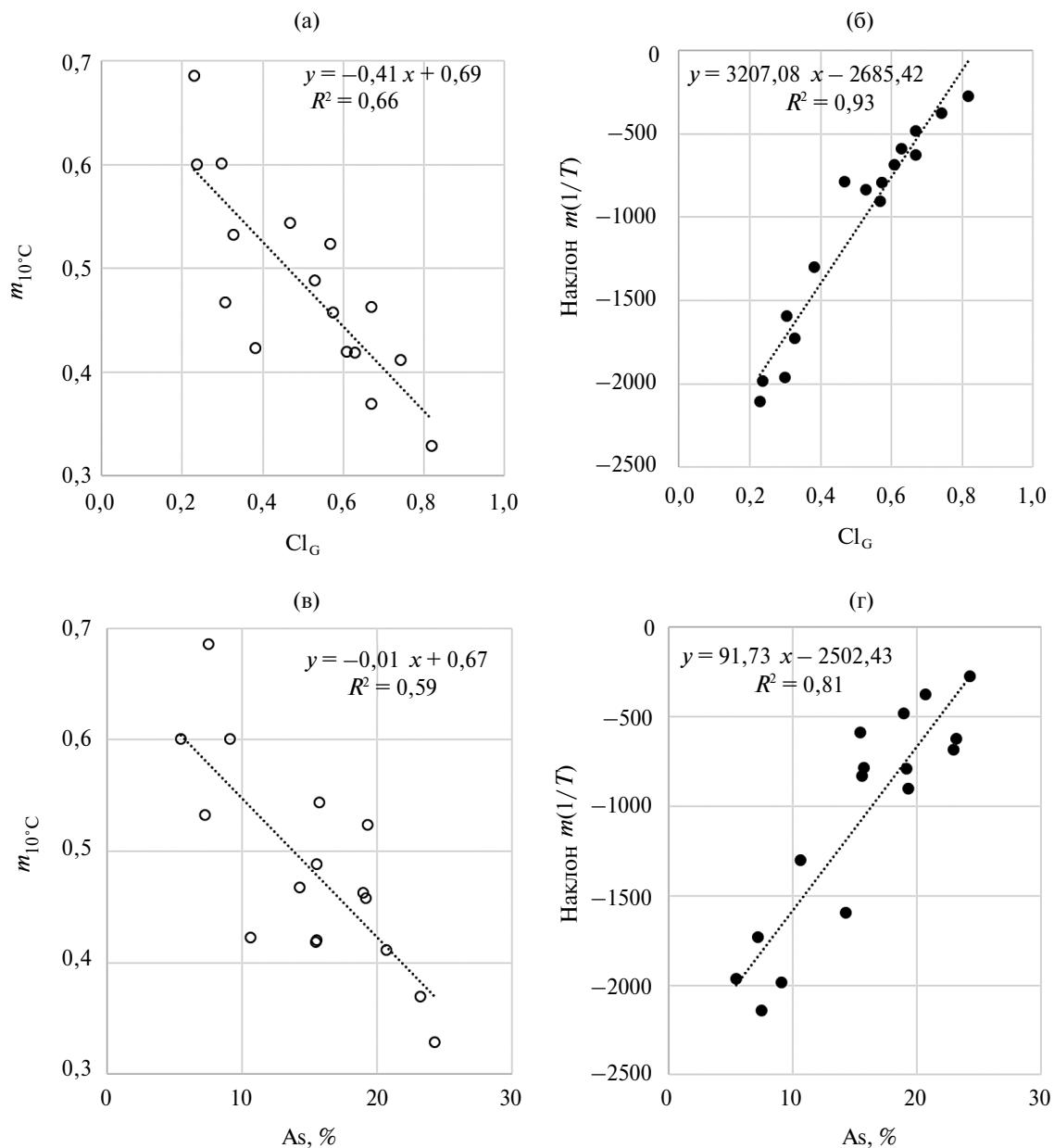


Рис. 4. Зависимости значений параметра m при 10°C (а, в) и наклона кривой параметра m от обратной температуры ($1/T$) (б, г) от коллоидного индекса Гестеля (а, б) и от содержания асфальтенов (As) (в, г).

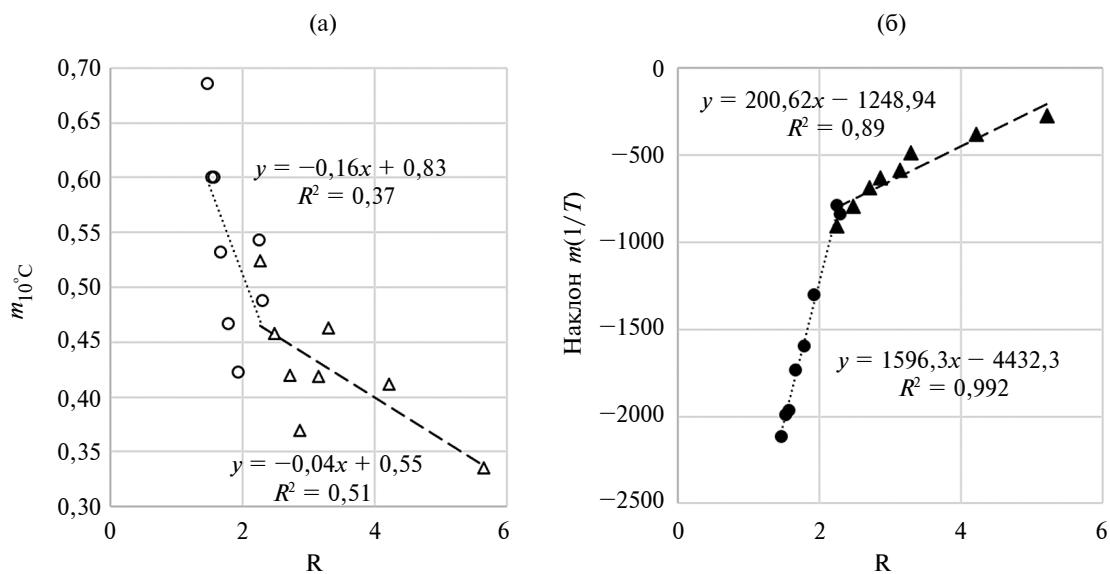


Рис. 5. Зависимости от реологического индекса (R): наклона кривой m от обратной температуры ($1/T$) (а); наклон параметра m при 10°C (б) для образцов, проявляющих термопрологически простое (круг) и термопрологически сложное (треугольник) поведение.

Вместе с тем параметры m , $1/m$ и $1+1/m$ (последние два используются в формулах (3) и (4)) не показали хорошей корреляции ни с групповым химическим составом, ни со структурными параметрами (см. рис. 4а и 4в для параметра m , остальные рисунки не приводятся), ни с реологическим индексом (R) исследованных битумов, определенным по СА-модели – во всех случаях $R^2 < 0,67$ (рисунки не приводятся). Так же для параметров наклон кривой $1/m$ от $1/T$ и наклон кривой $1+1/m$ от $1/T$ отсутствует корреляция с групповым химическим составом, структурными параметрами и реологическим индексом – во всех случаях $R^2 < 0,24$ (рисунки не приводятся).

В то же время параметр наклона кривой $m(1/T)$ имеет хорошую корреляцию с CI_G ($R^2 = 0,93$) и с содержанием асфальтенов ($R^2 = 0,81$). Зависимость наклона $m(1/T)$ от реологического индекса (R) можно аппроксимировать полиномиальным уравнением 4-й степени с корреляцией $R^2 = 0,99$, но из соображений, что температурная чувствительность параметра m от структуры образца должна коррелировать с этой структурой, она может быть представлена двумя прямыми: для образцов, проявляющих простое и сложное термопрологическое поведение (рис. 5а). Для сравнения на рис. 5б приведена зависимость m от R при опорной температуре 10°C , которая отражает только тенденцию к наличию двух прямых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для шестнадцати исследованных образцов битума (в т.ч. 8 несостаренных, 4 RTFO- и 4 PAV-состаренных) с коллоидным индексом Гестеля (CI_G) от 0,23 до 0,82 проанализирована связь реологического параметра m , определенного из данных частотной развертки как наклон кривой $\lg G'$ ($\lg \omega$), со структурными параметрами (CI_G и асфальтеновым индексом), групповым химическим составом и параметрами СА-модели – частотой кроссовера (ω_c) и реологическим индексом (R).

Выявлено нарушение принципа температурно-временной суперпозиции для образцов с $\text{CI}_G = 0,82–0,67$ вплоть до $-8\dots -11^{\circ}\text{C}$ и показано, что уменьшение коллоидного индекса Гестеля сдвигает температурную границу, разделяющую сложное и простое термопрологическое поведение образцов, в сторону более высоких температур.

Показано, что наклон кривой $m(1/T)$ имеет хорошую корреляцию с коллоидным индексом Гестеля ($R^2 > 0,93$) и с содержанием асфальтенов ($R^2 > 0,8$), а параметр m – плохую ($R^2 > 0,66$). Принимая во внимание то, что параметр m связан с неразрушенной структурой образца, наклон кривой $m(1/T)$ можно рассматривать как величину, пропорциональную энергии активации

процесса нарастания дефектов в исследованном температурном интервале при циклической нагрузке. Это ставит вопрос об обоснованности применения параметра m в виде $1/m$ или $1 + 1/m$ для определения параметра B при расчете усталостной долговечности.

При анализе взаимосвязи наклона кривой $m(1/T)$ и реологического индекса (R) показано, что образцы, проявляющие сложное термомеханическое поведение (несоблюдение принципа температурно-временной суперпозиции), имеют меньшие значения энергии активации процесса нарастания дефектов и большие значения R (более широкий спектр релаксации) по сравнению с образцами, проявляющими простое термомеханическое поведение.

Дальнейшая работа будет направлена на исследование взаимосвязи структурных параметров и параметров усталостной долговечности, получаемых при средних температурах в испытаниях битума методом линейной амплитудной развертки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (ФИЦ ХФ РАН тема № 125012200641-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дударева Татьяна Владимировна, с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9698-8591>, SPIN-код: 3351-9648

Красоткина Ирина Александровна, с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1047-079X>, SPIN-код: 2762-5473

Горбатова Виктория Николаевна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1592-345X>, SPIN-код: 6985-5221

Гордеева Ирина Владимировна, и.о. зав. лабораторией, к.т.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9879-3701>, SPIN-код: 9635-6367

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Porto M., Angelico R., Caputo P., Abe A.A., Teltayev B., Rossi C.O. The Structure of bitumen: conceptual models and experimental evidences // Materials. 2022. V. 15, № 3. ID 905. <https://doi.org/10.3390/ma15030905>*
2. *Hofko B., Eberhardsteiner L., Füss J., Grothe H., Handke F., Hospodka M., Grossegger D., Nahar S., Schmets A., Skarpas A. Impact of maltene and asphaltene fraction on mechanical behavior and microstructure of bitumen // Mater. Struct. 2015. V. 49. P. 829–841. <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0541-6>*
3. *Wang J., Wang T., Hou X., Xiao F. Modelling of rheological and chemical properties of asphalt binder considering SARA fraction // Fuel. 2019. V. 238. P. 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.126>*
4. *Sultana S., Bhasin A. Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder // Constr. Build. Mater. 2014. V. 72. P. 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.022>*
5. *Soenen H., Redelius P. The effect of aromatic interactions on the elasticity of bituminous binders // Rheol. Acta. 2014. V. 53. P. 741–754. <https://doi.org/10.1007/s00397-014-0792-0>*
6. *Redelius P., Soenen H. Relation between bitumen chemistry and performance // Fuel. 2015. V. 140. P. 34–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.044>*
7. *Fischer H.R., Mookhoek S. A study of the influence of the microstructure of one type of bitumen grade on the performance as a binder // Constr. Build. Mater. 2016. V. 117. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.129>*
8. *Kumar V.K., Rajan N.K., Devi V.V., Kaushik G. Relationship between Gaestel Index and rheology of blended bitumens // AIP Conf. Proc. 2022. V. 2452. ID 020006. <https://doi.org/10.1063/5.0118092>*
9. *Remisova E., Briliak D., Holy M. Evaluation of Thermo-Viscous Properties of Bitumen Concerning the Chemical Composition // Materials. 2023. V. 16. ID 1379. <https://doi.org/10.3390/ma16041379>*
10. *Gordeeva I.V., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Gorbatova V.N., Nikol'skii V.G., Zvereva U.G., Obukhov A.G. Bitumen Resistance to Plastic Deformation at High Temperatures // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63, № 5. P. 518–530. <https://doi.org/10.1134/S0965544123050080>*
11. *Soenen H., Besamusca J., Fischer H.R., Poulikakos L.D., Planche J.-P., Das P.K., Krings N., Grenfell J.R.A., Lu X., Chailleux E. Laboratory investigation of bitumen*

- based on round robin DSC and AFM tests. // Mater. Struct. 2014. V. 47. P. 1205–1220.
<https://doi.org/10.1617/s11527-013-0123-4>
12. Laukkonen O.-V., Soenen H. Rheological characterization of wax modified bituminous binders: Effect of specimen preparation and thermal history // Constr. Build. Maters. 2015. V. 95. P. 269–278.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.065>
 13. Masson J.-F., Leblond V., Margeson J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy // J. Microsc. 2006. V. 221, № 1. P. 17–29.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2006.01540.x>
 14. Lu X., Langton M., Olofsson P., Redelius P. Wax morphology in bitumen // J. Mater. Sci. 2005. V. 40 P. 1893–1900.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1208-4>
 15. De Moraes M.B., Pereira R.B., Simão R.A., Leite L.F. High temperature AFM study of CAP 30/45 pen grade bitumen // J. Microsc. 2010. V. 239, № 1. P. 46–53.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2009.03354.x>
 16. Фролов И.Н., Юсупова Т.Н., Зиганшин М.А., Охомникова Е.С., Фирсин А.А. Особенности формирования коллоидной дисперсной структуры в нефтяном битуме // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78, № 5. С. 650–654.
<https://doi.org/10.7868/S0023291216050062>
 17. Yousefi A.A. The thermo-rheological behavior of bitumen // Prog. Color, Color. Coat. 2008. V. 1. P. 45–55.
<https://doi.org/10.30509/pccc.2008.75707>
 18. Md. Yusoff N.I., Jakarni F.M., Nguyen V.H., Hainin M.R. Modelling the rheological properties of bituminous binders using mathematical equations // Constr. Build. Maters. 2013. V. 40. P. 174–188.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.105>
 19. Petersen J.C., Robertson R.E., Branthaver J.F., Harsberger P.M., Duvall J.J., Kim S.S., Anderson D.A., Christiansen D.W., Bahia H.U. Binder characterization and evaluation. V. 1 (SHRP-A-367). National Academy of Sciences, Washington, DC, 1994.
 20. Standard method of test for estimating fatigue resistance of asphalt binders using the linear amplitude sweep. AASHTO designation T391-20. Washington, DC, 2021.
 21. Панюкова Д.И., Осипов К., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. Сравнение результатов определения группового углеводородного состава нефтяных образцов, полученных с применением различных методик жидкостной адсорбционной хроматографии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2025. Т. 91, № 1. С. 5–14.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2025-91-1-5-14>
 22. Fan T., Wang J., Buckley J.S. Evaluating Crude Oils by SARA Analysis. Paper presented at the SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, April 2002.
<https://doi.org/10.2118/75228-MS>
 23. Bissada K.K., Tan J., Szymczyk E., Darnell M., Mei M. Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: Enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA) // Organic Geochemistry. 2016. V. 95. P. 21–28.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2016.02.007>
 24. Gaestel C., Smadja R., Lamminan K.A. Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers // Rev. Generale Routes Aérodromes. 1971. V. 466. P. 85–97.
 25. Polacco G., Filippi S. Master curves construction for viscoelastic functions of bituminous materials // Appl. Rheol. 2024. V. 34, № 1. ID 20230117.
<https://doi.org/10.1515/arh-2023-0117>
 26. Masson J.-F., Leblond V., Margeson J., Bundalo-Perc S. Low-temperature bitumen stiffness and viscous paraffinic nano-and micro-domains by cryogenic AFM and PDM // J. Microsc. 2007. V. 227, № 3. P. 191–202.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2007.01796.x>
 27. Gorbatova V.N., Gordeeva I.V., Dudareva T.V., Krassotkina I.A., Nikolskii V.G., Egorov V.M. Effect of the active powder of discretely devulcanized rubber on bitumen properties at low temperatures // Nanotechnol. Constr. 2023. V. 15, № 1. P. 72–83.
<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-72-83>
 28. Musser B.J., Kilpatrick P.K. Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils // Energy Fuels. 1998. V. 12, № 4. P. 715–725.
<https://doi.org/10.1021/ef970206u>
 29. Kane M., Djabourov M., Volle J.L., Lechaire J.P., Frebourg G. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow // Fuel. 2003. V. 82, № 2. P. 127–135.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00222-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00222-3)
 30. Hintz C., Velasquez R., Johnson C., Bahia H. Modification and validation of linear amplitude sweep test for binder fatigue specification // Transportation Research Record (TRR). 2011. V. 2207, № 1. P. 99–106
<https://doi.org/10.3141/2207-13>
 31. Schapery R.A. A theory of mechanical behavior of elastic media with growing damage and other changes in structure // J. Mech. Phys. Solids. 1990. V. 38, № 2. P. 215–253.
[https://doi.org/10.1016/0022-5096\(90\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0022-5096(90)90035-3)
 32. Johnson C.M. Estimating asphalt binder fatigue resistance using an accelerated test method. PhD Diss. 2010. University of Wisconsin – Madison.
https://uwmarc.wisc.edu/files/linearamplitudesweep/CMJ_PhD_Thesis-100608_Final.pdf
(дата обращения: 17.04.2025)

УДК 544.478.6:544.478

ПАССИВАЦИЯ НИКЕЛЯ БОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

© 2025 г. И. И. Шакиров^{1,*}, В. Р. Атласов², С. В. Кардашев¹, С. В. Лысенко¹,
К. И. Дементьев², Р. С. Борисов², Н. А. Синикова¹, С. В. Егазарьянц¹,
А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Карабанов¹

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

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

*E-mail: sammy-power96@yandex.ru

Поступила в редакцию 04 апреля 2025 г.

После доработки 21 апреля 2025 г.

Принята к публикации 02 июля 2025 г.

Проведены эксперименты по пассивации никеля борсодержащей добавкой в процессе каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля на пилотной установке. Установлено, что при введении маслорастворимой добавки в установку совместно с углеводородным сырьем и достижении содержания бора 1970 ppm (соотношение B/Ni ≈ 2,0 : 3,5 г/г) на отравленном никелем катализаторе выход бензина увеличивается на 2,6 мас.%, выходы кокса и водорода снижаются на 6 и 10 отн.% соответственно. По мере накопления пассиватора на катализаторе в бензиновой фракции наблюдается увеличение содержания нафтенов на 23 отн.%, снижение ароматических углеводородов и олефинов на 6 и 13 отн.% соответственно. Установлено, что маслорастворимый борсодержащий пассиватор активен в процессе дезактивации никеля при совместной подаче добавки с углеводородным сырьем.

Ключевые слова: пассивация, бор, никель, каталитический крекинг, вакуумный газойль

DOI: 10.31857/S0028242125030039, EDN: LCZXHG

В условиях глобального роста потребления нефтепродуктов и постепенного истощения запасов дорогостоящей легкой нефти актуальной задачей для нефтеперерабатывающей отрасли становится вовлечение в каталитический крекинг (КК) тяжелого остаточного сырья, такого как мазуты, углубленные вакуумные газойли, гудроны. Переработка такого низкосортного сырья сопряжена с рядом технологических трудностей, в частности связанных с высоким содержанием металлов, таких как никель и ванадий. Никель, будучи катализатором дегидрирования, значительно усиливает коксообразование, увеличивает выходы водорода, сухого газа, снижает выходы светлых фракций. Дезактивация ванадием происходит за счет разрушения цеолитной структуры катализатора крекинга ванадиевой кислотой и пентаоксидом ванадия. Данные от-

правляющие эффекты металлов приводят к значительным экономическим потерям и ограничивают возможность вовлечения тяжелого сырья в процесс КК.

Основные способы решения проблемы отравления катализаторов крекинга металлами при переработке тяжелого нефтяного сырья включают в себя, прежде всего, методы дезактивации металлов пассиваторами/ловушками [1–3] и предварительной деметаллизации углеводородного сырья КК. Несмотря на широкое разнообразие способов предварительной деметаллизации на основе экстракционных [4], осадительных [5], окислительных [6], адсорбционных [7], электролитических [8], гидрогенизационных [9] процессов, дезактивация металлов за счет процессов пассивации обладает принципиальным преиму-

ществом над описанными методами: пассивация, в сравнении с методами деметаллизации, не требует значительных капитальных и операционных затрат, связанных с отдельной установкой, такой способ dezактивации металлов, как правило, интегрируется непосредственно в существующие технологические процессы КК. Среди множества пассиваторов никеля особое внимание заслуживают добавки на основе соединений бора, которые доказали свою высокую эффективность в подавлении отравляющей активности никеля. Борсодержащие пассиваторы активно применяются в нефтеперерабатывающей промышленности на протяжении последних 10–15 лет [10]. В литературе описывается пассивация никеля твердыми добавками на основе соединений бора, которые могут быть нанесены на отдельный ненеорганический носитель или присутствовать в составе катализатора [11–14]. Добавки на основе соединений бора связывают никель в форме, препятствующей его восстановлению до металлического состояния в условиях КК, тем самым подавляя его дегидрирующую активность. Применение пассиваторов в виде твердых добавок в условиях КК предполагает соблюдение ряда требований к характеристикам данных добавок, включая механическую стойкость к истиранию, определенный гранулометрический состав и др. В случае включения пассиватора в состав катализатора необходим этап его введения или синтеза в процессе/по итогу приготовления катализатора. Для исключения дополнительных стадий обработки катализатора пассивирующими добавками в данном исследовании проводится оценка эффективности пассивации никеля в условиях крекинга нефтяного сырья.

Таким образом, целью работы является исследование пассивации никеля путем нанесения маслорастворимого борсодержащего пассиватора на отравленный катализатор в процессе крекинга углеводородного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы: нафтенат никеля (5–12%, кат. номер 61788-71-4, Alfa Aesar, Германия); изопропанол (х.ч., ООО «Реахим», Россия); ацетон (х.ч., ООО «Реахим»). В качестве катализатора использовали коммерческий равновесный цеолитсодержащий катализатор крекинга с характеристиками, указанными в табл. 1. В качестве сырья использовали гидроочищенные вакуумные газоили с характеристиками, пред-

Таблица 1. Свойства равновесного промышленного катализатора крекинга

Характеристика	Показатель
Площадь поверхности, м ² /г	142
Средний размер частиц, мкм	75
Насыпная плотность, г/см ³	0,76
Массовая доля оксидов РЗЭ, %	0,7
Массовая доля Na ₂ O, %	0,3
Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	0,8
Массовое отношение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,7
Содержание Ni, ppm	70
Содержание V, ppm	110
Остаточное содержание кокса, %	0,16

Таблица 2. Характеристики гидроочищенных вакуумных газоилей

Сырье	ГВГ-1	ГВГ-2
Плотность, г/см ³	0,887	0,885
Коксуемость, мас.%	0,18	0,05

Фракционный состав		
доля отгона, мас.%	температура выкипания, °C	температура выкипания, °C
НК	298	328
10	371	353
30	412	398
50	440	430
90	502	495
КК	544	538

Групповой состав		
Парафино-нафтеновые углеводороды	68,9	67,6
Ароматические углеводороды	27,3	30,5
Смолы	3,8	2,0

ставленными в табл. 2. В качестве пассиватора использовали маслорастворимые борсодержащие соединения, синтезированные по разработанной нами методике, описанной в патенте [15].

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 300°C в тече-

ние 12 ч. Для расчета площади поверхности был использован 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 адсорбционной ветви изотерм, с использованием модели Барретта–Джойнера–Халенда. Площадь, характеризуемую микропорами, и объем микропор определяли t -методом де Бура и Липпенса. Температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ) катализаторов проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе (Quantachrome, США) с детектором по теплопроводности. Перед анализом катализатор прокаливали при 400°C в течение 1 ч в атмосфере аргона. Термопрограммированное восстановление водородом проводили в токе газа (5% об. водорода + 95% об. азота) со скоростью подачи 30 мл/мин. Нагрев образца осуществляли со скоростью 10°C/мин от 50 до 950°C. Для оценки изменения кислотных свойств катализатора крекинга после дезактивации никелем, пассивации никеля был использован метод термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3). Термопрограммируемую десорбцию аммиака выполняли на прецизионном хемосорбционном анализаторе Autosorb IQ (Quantachrome, США). Сушку образца проводили в токе гелия при температуре 300°C, выдерживали при этой температуре в течение 60 мин и затем охлаждали образец в токе гелия до 60°C. Стадию адсорбции проводили в потоке аммиака в течение 30 мин при температуре 60°C. Для удаления физически адсорбированного аммиака образец выдерживали в потоке гелия при 100°C в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры в потоке гелия проводили термопрограммированную десорбцию аммиака от комнатной температуры до 750°C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10°C/мин. Скорость потока гелия через реактор с образцом составляла 30 см³/мин.

Дезактивацию равновесного катализатора крекинга никелем проводили поэтапно: 1) нанесение нафтената никеля, предварительно растворенного в толуоле, на катализатор пропиткой по влагоемкости в количестве 3500 ppm в пересчете на никель с последующей сушкой при 100°C; 2) прокаливание в токе воздуха при 800°C в течение 10 ч. Нанесение борсодержащего пассиватора проводили двумя способами: 1) пропиткой по влагоемкости отравленного

никелем катализатора предварительно растворенным в изопропаноле пассиватора в количестве 2300 ppm в пересчете на бор с последующим прокаливанием в токе воздуха при 620°C в течение 5 ч; 2) нанесение маслорастворимого борсодержащего пассиватора на отравленный катализатор в процессе крекинга углеводородного сырья, содержащего предварительно растворенной добавки 11 mg/ml в пересчете на бор. Для определения содержания бора на образцах осуществляли периодический отбор катализатора из пилотной установки с проведением количественного анализа на бор методом масс-спектрометрии с ионизацией образца в индуктивно-связанной плазме Agilent 7500 (Agilent Technologies, США). Степень осаждения пассиватора на катализаторе определяли как массовое отношение общего содержания бора на катализаторе к количеству бора, поданного в установку совместно с сырьем.

Кatalитические эксперименты проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора (МАТ-установка) в соответствии со стандартом ASTM D5154-10. Условия экспериментов: температура крекинга 525°C, соотношение катализатор/сырец 4 г/г. Укрупненные исследования с добавкой пассиватора в сырье проводили на пилотной установке катализического крекинга вакуумного дистиллята с лифт-реактором [16] при следующих условиях: температура 525°C, время контакта катализатора и сырья в реакторе – 2–3 с, кратность циркуляции катализатор : сырье – 8–10 кг/кг, расход сырья – 500 г/ч. Выходы бензина и легкого катализического газойля в жидких продуктах крекинга определяли методом «имитированной дистилляции» по ASTM D2887-16 на хроматографе «Хромос GX1000» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Petrocol-2887 (5 м × 0,53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2,65 мкм), газ-носитель – гелий, объемная скорость 30 мл/мин. Условия анализа: температура испарителя и детектора 370°C. Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 370°C со скоростью 20°C/мин. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли с использованием программного обеспечения «Хромос СТО Газпром» 5.52007 версия 0.9.18.0 для Windows. Газообразные продукты крекинга анализировали на хроматографе «Хромос GX1000», оборудованном пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Содержание водорода в газах

кrekинга определяли на насадочной колонке ($4\text{ м} \times 2\text{ мм}$) с твердой фазой СаА 5А ($3,5\text{ м}$) + NaX 13Х ($0,5\text{ м}$) (газ-носитель – аргон, объемная скорость $10\text{ мл}/\text{мин}$, температура колонки 40°C , температура детектора по теплопроводности 160°C). Анализ углеводородных компонентов газа определяли на капиллярной колонке GSGASPRO ($60\text{ м} \times 0,32\text{ мм}$) (газ-носитель – гелий, объемная скорость $5\text{ мл}/\text{мин}$, температура детектора (ПИД) 160°C). Анализ проводили в режиме программирования температуры колонки от 30 до 210°C со скоростью $25^\circ\text{C}/\text{мин}$. Анализ бензиновых фракций проводили с помощью двумерного газового хроматографа/времяпролетного масс-спектрометра (GC × GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT FLUX (США). Прибор включает: газовый хроматограф Agilent 7890A со встроенной второй печью и пневмомодулятором; времяпролетный масс-анализатор Leco Pegasus® BT. Используемые колонки: 1 – фаза Rxi-17Sil ($30\text{ м} \times 0,25\text{ мм} \times 0,25\text{ мкм}$), 2 – фаза Rxi-5Sil ($1,7\text{ м} \times 0,10\text{ мм} \times 0,10\text{ мкм}$). Условия разделения: газ-носитель – гелий, скорость потока через колонку $1\text{ мл}/\text{мин}$, деление потока $1 : 500$, обдув инжектора (септы) $3\text{ мл}/\text{мин}$, температура инжектора 300°C , температурный режим 1-й печи – начальная температура 50°C (2 мин), далее нагрев со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 320°C , далее выдержка 5 мин, температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи – соответственно, время модуляции на модуляторе – 6 с. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 230°C , диапазон детектируемых масс – 35 – 520 , скорость регистрации 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения CromaTOF (Leco). Отнесение компонентов к классам проводили по наличию в масс-спектрах характеристических пиков ионов и соответствуанию зон элюирования. Расчет относительного содержания проводили, исходя из доли компонентов в общем ионном токе. Групповой состав бензиновых фракций катализата определяли в соответствии со стандартом ASTM D6730 на хроматографе «Хромос ГХ1000» с пламенно-ионизационным детектором и двумя соединенными последовательно капиллярными колонками Agilent J&W HP-5ms ($5\text{ м} \times 0,25\text{ мм}$, толщина пленки неподвижной фазы $0,5\text{ мкм}$) и Supelco Petrocol DH ($100\text{ м} \times 0,25\text{ мм}$, толщина пленки неподвижной фазы $0,5\text{ мкм}$); газ-носитель гелий, объемная скорость $2\text{ мл}/\text{мин}$. Условия анализа: температура испа-

рителя и детектора 250°C . Анализ проводили в режиме программирования температур колонок при 0°C в течение 8 мин, от 0 до 50°C со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, от 50 до 200°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для определения выхода кокса закоксованный катализатор прокаливали при 620°C в токе аргона в течение 30 мин с целью удаления адсорбированных низкомолекулярных соединений с поверхности катализатора. Далее катализатор прокаливали в кварцевом реакторе при 620°C в токе воздуха, подаваемого со скоростью $20\text{ см}^3/\text{мин}$, в течение 2 ч для отжига кокса. Выход кокса определяли по формуле:

$$\phi = 100\% (m_1 - m_2)/M_{\text{сырья}},$$

где m_1 – масса закоксованного катализатора после прокаливания в атмосфере аргона, m_2 – масса катализатора, $M_{\text{сырья}}$ – масса поданного сырья.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализаторы после отравления никелем и пассивации никеля в условиях КК были исследованы низкотемпературной адсорбцией–десорбцией азота и методом термопрограммируемой десорбции аммиака. Характеристики, представленные в табл. 3, равновесного катализатора после отравления никелем и нанесения пассиватора из сырья в процессе КК в количествах 1640, 1970 и 3780 ppm В изменяются незначительно. Профили термопрограммируемой десорбции аммиака катализаторов вне зависимости от наличия пассиватора приблизительно совпадают (рис. 1). Таким образом, осаждение борсодержащего пассиватора из углеводородного сырья в процессе КК до уровня 3780 ppm не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства катализатора, такие как удельная поверхность, объем пор, микропористая структура и количество кислотных центров.

Катализатор, отравленный 3470 ppm Ni, до и после пассивации никеля в условиях падки добавки совместно с сырьем был исследован методом температурно-программируемого восстановления водородом. По мере накопления пассиватора на катализаторе происходит снижение интенсивности сигналов (плечо при 350 – 450°C и пик при 568°C) легковосстановимых фаз никеля (рис. 2). Кроме того, нанесение в процессе крекинга маслорастворимой борсодержащей добавки способствует образованию фаз никеля, восстанавливаемых при температу-

Таблица 3. Результаты низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и термопрограммируемой десорбции аммиака промышленных катализаторов крекинга после дезактивации никелем и после пассивации никеля

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V , см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	Количество кислотных центров, мкмоль NH ₃ /г
eq	142	0,20	0,037	79	155
3Ni-eq	146	0,20	0,036	77	161
3Ni-1,6B-eq	152	0,21	0,036	78	149
3Ni-2B-eq	148	0,20	0,035	77	164
3Ni-4B-eq	156	0,24	0,035	75	153

Примечание: eq — равновесный катализатор, 3Ni-eq — катализатор после дезактивации 3470 ppm Ni; далее катализаторы после осаждения пассиватора в процессе крекинга в количестве: 3Ni-1,6B-eq — 1640 ppm B, 3Ni-2B-eq — 1970 ppm B, 3Ni-4B-eq — 3780 ppm B.

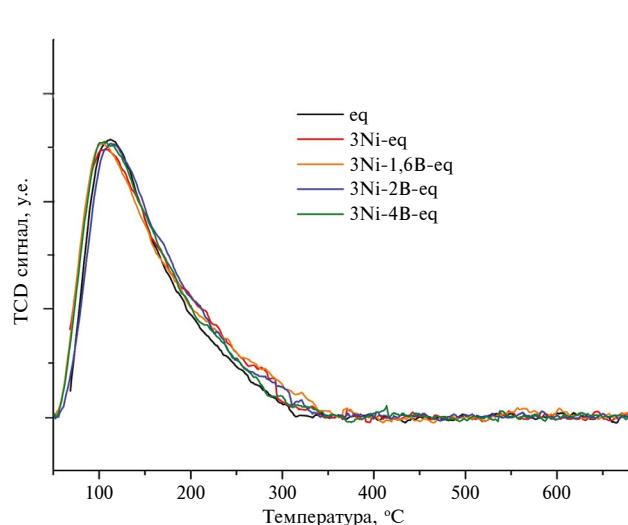


Рис. 1. Профили термопрограммируемой десорбции аммиака катализаторов крекинга: eq — равновесный катализатор, 3Ni-eq — катализатор после дезактивации 3470 ppm Ni; далее катализаторы после осаждения пассиватора в процессе крекинга в количестве: 3Ni-1,6B-eq — 1640 ppm B, 3Ni-2B-eq — 1970 ppm B, 3Ni-4B-eq — 3780 ppm B.

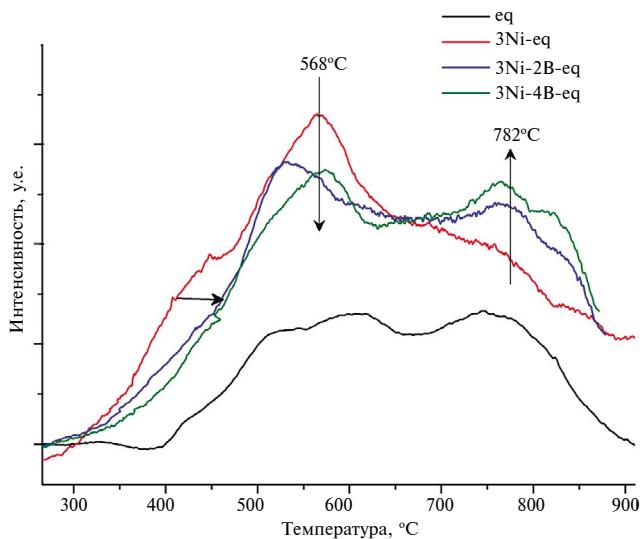


Рис. 2. Кривые температурно-программируемого восстановления водородом катализаторов крекинга: eq — равновесный катализатор, 3Ni-eq — катализатор после дезактивации 3470 ppm Ni; далее катализаторы после осаждения пассиватора в процессе крекинга в количестве: 3Ni-2B-eq — 1970 ppm B, 3Ni-4B-eq — 3780 ppm B.

рах 700–850°C, что значительно превышает температурные условия каталитического крекинга. Поглощение водорода для катализаторов после отравления никелем и последующей пассивации остается практически неизменным. Так, для равновесного катализатора оно составило 55 мкмоль, для катализатора после отравления никеля — 121 мкмоль, для катализатора после пассивации 2000 ppm бора — 118 мкмоль и для катализатора после пассивации 4000 ppm бора — 116 мкмоль. Полученные данные свидетельству-

ют об отсутствии значительного влияния борсодержащей добавки на поглощение водорода катализаторами.

Равновесный катализатор после дезактивации никелем и пассивации никеля был испытан в крекинге вакуумных газойлей. На первом этапе исследований маслорастворимый борсодержащий пассиватор был предварительно нанесен на катализатор, дезактивированный 3470 ppm никеля, в количестве 2300 ppm в пересчете на бор

методом пропитки по влагоемкости с последующим прокаливанием при 620°C. Как было показано нами ранее [17], при таком соотношении никеля/бора и методе нанесения пассиватора промышленный катализатор крекинга сохраняет свои физико-химические характеристики при максимальном эффекте реактивации, выраженным в увеличении выходов бензина, газов C₃–C₄ и снижении выходов водорода и кокса. Отравленный образец, содержащий 3470 ppm Ni, до (3Ni-eq) и после нанесения пассиватора в количестве 2300 ppm в пересчете на бор (3Ni-2,3B-eq) были испытаны в крекинге гидроочищенного вакуумного газойля ГВГ-1 на пилотной установке (рис. 3а) и МАТ-установке (рис. 3б). Распределение продуктов крекинга в зависимости от способа проведения эксперимента существенно отличалось до и после пассивации никеля. После нанесения борсодер-

жащего пассиватора происходила реактивация отравленного никелем катализатора: увеличение выхода бензина с 41,1 до 54,8 мас.%, уменьшение выхода легкого каталитического газойля 26,1 до 13,4 мас.%, снижение выходов кокса и водорода на 2,0 и 0,21 мас.% на пилотной установке, увеличение выхода бензина с 40,8 до 43,8 мас.%, уменьшение выхода легкого каталитического газойля с 22,9 до 20,6 мас.%, снижение выходов кокса и водорода на 1,1 и 0,11 мас.% на МАТ-установке соответственно. Выход пропилена, ценнейшего сырья нефтехимической промышленности, после пассивации никеля увеличивается на 0,5 мас.% в условиях эксперимента на пилотной установке, в то время как в результате МАТ-испытаний после пассивации никеля наблюдалось снижение выхода пропилена в крекинг-газе на 0,4 мас.%. Выход легкого каталитического газойля после пассивации никеля

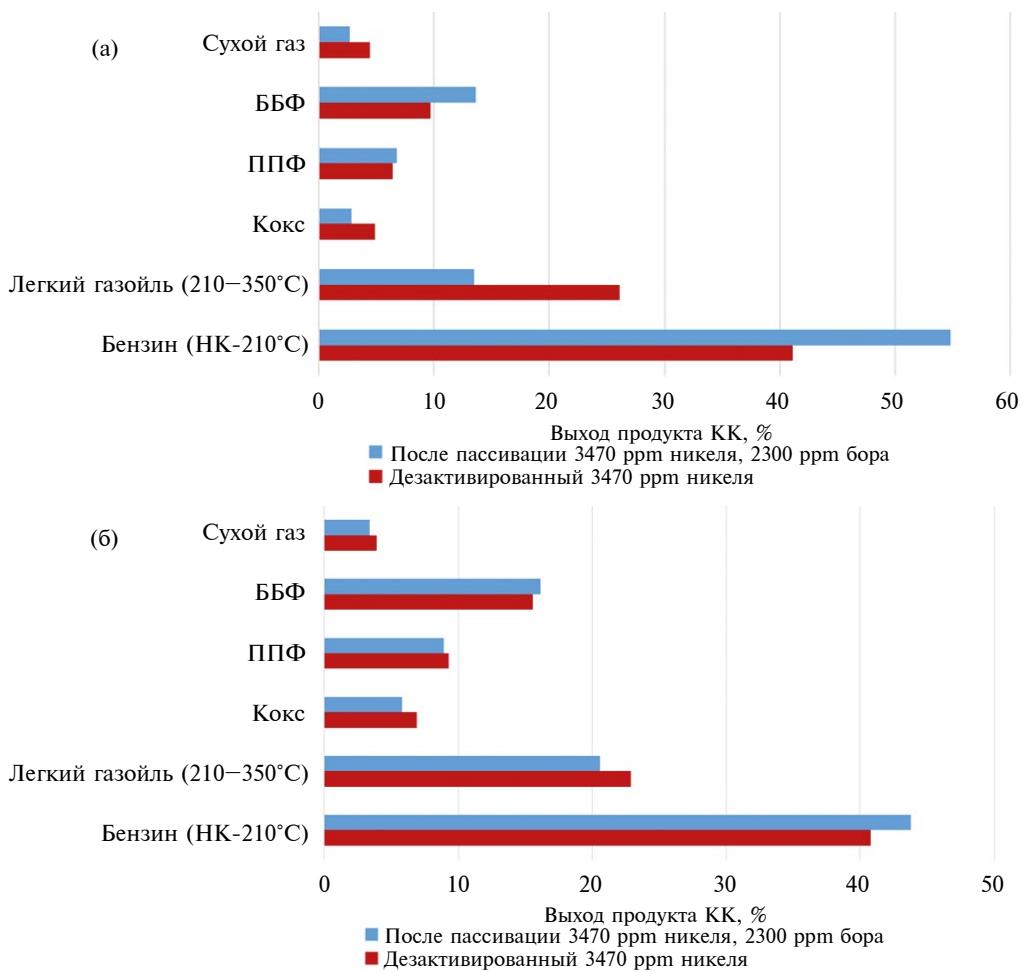


Рис. 3. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля на пилотной установке (а) и МАТ-установке (б) в присутствии катализатора после дезактивации 3470 ppm никеля и после пассивации 3470 ppm Ni борсодержащими соединениями в количествах 2300 ppm в пересчете на бор.

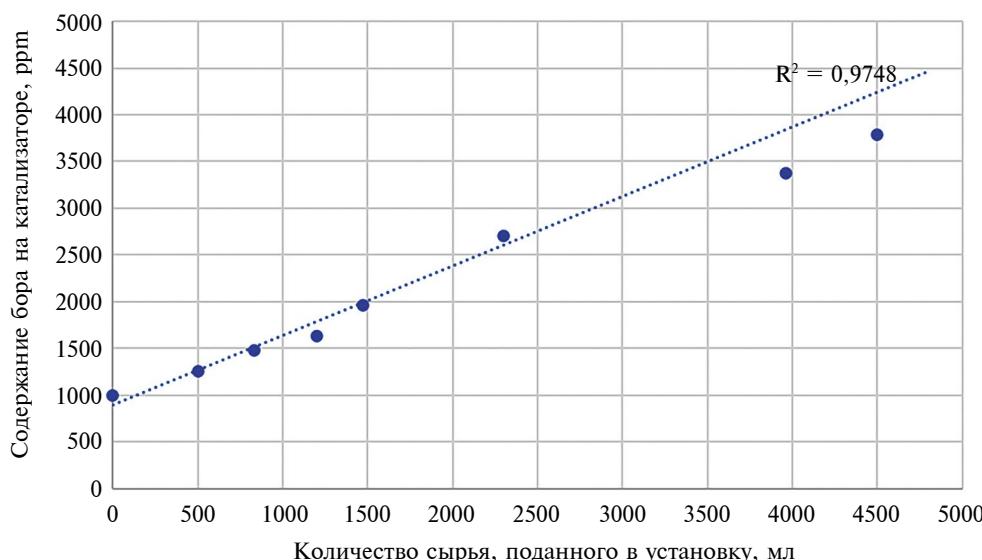
Таблица 4. Степень осаждения пассиватора в процессе крекинга углеводородного сырья

Количество пассиватора, введенного в установку с сырьем, в пересчете на бор, г	Количество осажденного на катализаторе пассиватора в пересчете на бор, г	Степень осаждения пассиватора, %
0,60	0,38	64
0,99	0,71	72
1,44	0,95	66
1,76	1,45	82
2,76	2,56	93
4,75	3,57	75
5,41	4,18	77

значительно снижается в условиях пилотных испытаний, что менее выражено прослеживалось в результатах МАТ-испытаний катализаторов. Несмотря на принципиальные различия в конструкциях пилотной и лабораторной установок и условиях проведения экспериментов, ключевые закономерности в выходах продуктов крекинга после нанесения пассиватора на отравленный никелем катализатор коррелируют.

На втором этапе исследования необходимо было оценить эффективность пассивации никеля при нанесении маслорастворимого борсодержащего пассиватора на дезактивированный катализатор в процессе крекинга углеводородного сырья. Пассиватор предварительно растворялся в гидроочищенном вакуумном газоилье ГВГ-2 в концентрации 1,1 г в пересчете на бор на 1 л сырья. Важным показателем, требующим тща-

тельного контроля при проведении пилотных испытаний при совместной подаче пассиватора и сырья и непосредственно влияющим на эффективность пассивации никеля на катализаторе крекинга, являлась степень осаждения пассиватора на катализаторе. Как было показано нами ранее [18], избыток борсодержащего пассиватора на катализаторе может снижать активность катализатора. Для определения данного показателя осуществлялся периодический отбор катализатора из установки КК с измерением количества поданного сырья. Пренебрегая потерями катализатора в процессе работы установки, были рассчитаны степени осаждения пассиватора на катализаторе в процессе крекинга углеводородного сырья (табл. 4); исходя из полученных данных, средняя степень осаждения борсодержащего пассиватора при его концентрации в сырье 1,1 мг/мл в пересчете на бор составляла 76%. Также отме-

**Рис. 4.** Зависимость содержания бора на катализаторе от количества поданного сырья в установку.

чается линейная зависимость содержания бора на катализаторе от количества поданного сырья в установку (рис. 4), незначительное отклонение от линейной зависимости после подачи в установку 4 л вакуумного газоилья может быть объяснено тем, что часть пассиватора в условиях крекинга—регенерации не связывается с катализатором и в процессе работы выносится из пилотной установки и теряется в ее узлах.

Результаты крекинга гидроочищенного вакуумного газоилья ГВГ-2 в присутствии катализатора, содержащего 3470 ppm Ni, после нанесения борсодержащего пассиватора из сырья в количествах 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm в пересчете на бор показаны в табл. 5. По мере накопления пассиватора на катализаторе с 1020 до 3780 ppm происходит увеличение выходов катализата с 64,5 до 67,1 мас.%; при этом выход бензина увеличивается при накоплении пассиватора до уровня 1970 ppm на 2,5 мас.%. Дальнейшее нанесение пассиватора на катализатор до 3780 ppm приводило к снижению выхода бензина на 1,9 мас.%. Схожая зависимость наблюдалась для выходов C₃—C₄ газов: при осаждении борсодержащего пассиватора в количестве до 1970 ppm на катализаторе суммарный выход пропан-пропиленовой и бутан-бутilenовой фракции увеличивается на 0,5 мас.%, при накоплении бора до 3780 ppm выход газов C₃—C₄ снижался на 2,2 мас.%. Выходы нежелательных продуктов в процессе крекинга водорода и кокса при пассивации никеля борсодержащими соединениями в количестве до 1970 ppm уменьшаются на 10 и 6 отн.% соответственно.

Снижение активности катализатора при избытке пассиватора также отмечалось в МАТ-испытаниях [17], причиной являлось увеличение концентрации средних и сильных кислотных центров, усиливающих коксообразование в процессе крекинга. Также стоит подчеркнуть, что максимальная реактивация катализатора в процессе пилотных испытаний происходила при накоплении бора до уровня 1970 ppm, т.е. в соотношении бор/никель ≈ 2,0 : 3,5 г/г, что сопоставимо с оптимальным соотношением бор/никель ≈ 2,0 : 3,0 г/г, определенным в МАТ-испытаниях, при пассивации 3000 ppm никеля.

При нанесении борсодержащих соединений из сырья эффект пассивации, выраженный в увеличении выходов бензина, газов C₃—C₄ и снижении выходов водорода и кокса, сущ-

ественно меньше в сравнении с нанесением пассиватора непосредственно на катализатор пропиткой по влагоемкости. Менее выраженный эффект пассивации никеля может объясняться неравномерностью распределению пассиватора при нанесении добавки из сырья в процессе крекинга. Кроме того, до достижения содержания пассиватора, обеспечивающего видимый прирост в выходах продуктов крекинга, катализатор подвергается многократным циклам крекинга—регенерации, в результате которых может происходить постепенное снижение его активности.

Бензиновые фракции катализаторов, полученные в результате крекинга сырья ГВГ-2 в присутствии катализатора после накопления пассиватора до уровня 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm бора, были исследованы методами газовой хроматографии. Влияние дезактивации катализаторов никелем на групповой состав продуктов крекинга изучено и подробно описано в ранних работах [19–22]. По мере накопления пассиватора на катализаторе в бензиновой фракции наблюдается увеличение концентрации нафтенов при одновременном снижении содержания ароматических углеводородов (рис. 5). Данное изменение в групповом составе бензина крекинга может быть обусловлено подавлением реакций дегидрирования циклических углеводородов до ароматических соединений. Кроме того, при достижении концентрации пассиватора на уровне 1970 ppm бора в бензине крекинга отмечается снижение содержания пропилбензолов и бутилбензолов при увеличении выходов бутенов и пропилена в составе крекинг-газа. Эти изменения в продуктах крекинга могут свидетельствовать о снижении интенсивности процессов гидрогенолиза нафтеновых колец в условиях пассивации никеля борсодержащей добавкой. При повышении содержания бора в интервале от 1970 до 3780 ppm наблюдается более выраженное снижение концентрации алкилбензолов, сопровождаемое уменьшением содержания пропилена и бутенов в крекинг-газе, что может указывать на снижение активности процессов алкилирования, связанных с существенным уменьшением образования алкенов — предшественников алкилбензолов. Пассивация никеля маслорастворимой добавкой приводила к снижению образования конденсированных ароматических соединений в бензиновой фракции, что свидетельствует об уменьшении интенсивности процессов коксообразования в ходе катали-

Таблица 5. Характеристики процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля на пилотной установке в присутствии катализатора после пассивации 3470 ppm Ni борсодержащими соединениями в количествах 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm в пересчете на бор

Содержание бора на катализаторе, ppm	1020	1640	1970	3780
Газ, мас.%	23,8	23,8	24,2	22,0
Сухой газ, мас.%, в т.ч.	4,5	4,4	4,4	4,4
– водород	0,70	0,64	0,63	0,66
– метан	1,6	1,6	1,6	1,6
– этилен	1,3	1,3	1,3	1,2
– этан	0,9	0,9	0,9	0,9
Пропан-пропиленовая фракция, мас.%, в т.ч.	8,1	8,1	8,2	7,4
– пропилен	6,8	6,9	7,0	6,3
– пропан	1,3	1,2	1,2	1,1
Бутан-бутыленовая фракция, мас.%, в т.ч.	11,2	11,3	11,6	10,2
– изобутан	3,8	3,8	3,7	3,5
– изобутен	2,4	2,4	2,6	2,2
– бутен-1	1,4	1,5	1,5	1,4
– бутадиены	0,9	0,9	1,0	0,8
– <i>n</i> -бутан	0,8	0,7	0,7	0,7
– <i>транс</i> -бутен-2	1,6	1,6	1,7	1,5
– <i>цис</i> -бутен-2	1,2	1,2	1,3	1,1
Жидкий продукт, мас.%, в т.ч.	64,5	67,0	67,0	67,1
Бензин (НК-216°C), мас.%	47,4	48,6	50,0	48,1
Легкий газойль (216–350°C), мас.%	13,0	13,9	12,3	14,1
Остаток, мас.%	4,2	4,5	4,8	4,8
Кокс, мас.%	7,1	7,0	6,7	7,4
Потери, мас.%	3,7	1,4	0,4	3,4
Конверсия (газ + бензин), мас.%	71,1	72,4	74,2	70,1

Условия испытаний: температура реактора 525°C, температура регенератора 650°C, кратность циркуляции катализатора 9,5 кг/кг, сырье ГВГ-2, нанесение пассиватора из сырья в процессе крекинга.

ческого крекинга. Также необходимо отметить, что нанесение борсодержащего пассиватора на катализатор, содержащий никель, в условиях крекинга приводило к снижению образования диенов на 23 отн.% в бензиновой фракции, что способствует повышению стабильности получаемого бензина крекинга (рис. 6). Накопление борсодержащего пассиватора на отправленном никелем катализаторе до уровня 1970 ppm бора в условиях процесса крекинга способствовало снижению концентрации бензола в бензиновой фракции на 8 отн.%, что положительно

влияет на экологические характеристики топлива. Содержание бензола в бензинах подлежит строгому нормированию согласно международным стандартам и нормативным документам. В соответствии с ГОСТ 32513-2013 (Россия), предельно допустимое содержание бензола в автомобильных бензинах классов 3, 4 и 5 не должно превышать 1% по объему.

Осаждение пассиватора на катализаторе в количестве 1970 ppm бора в процессе крекинга привело к снижению содержания олефинов

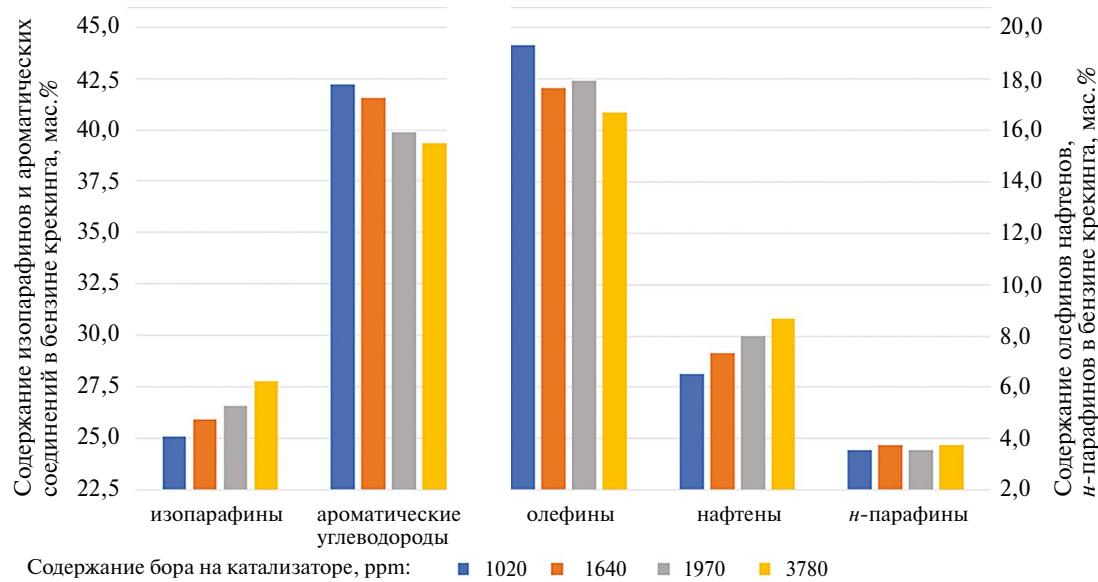


Рис. 5. Групповой состав бензиновых фракций, полученных в результате крекинга гидроочищенного вакуумного газойля ГВГ-2 в присутствии катализатора после накопления пассиватора до уровня 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm бора.

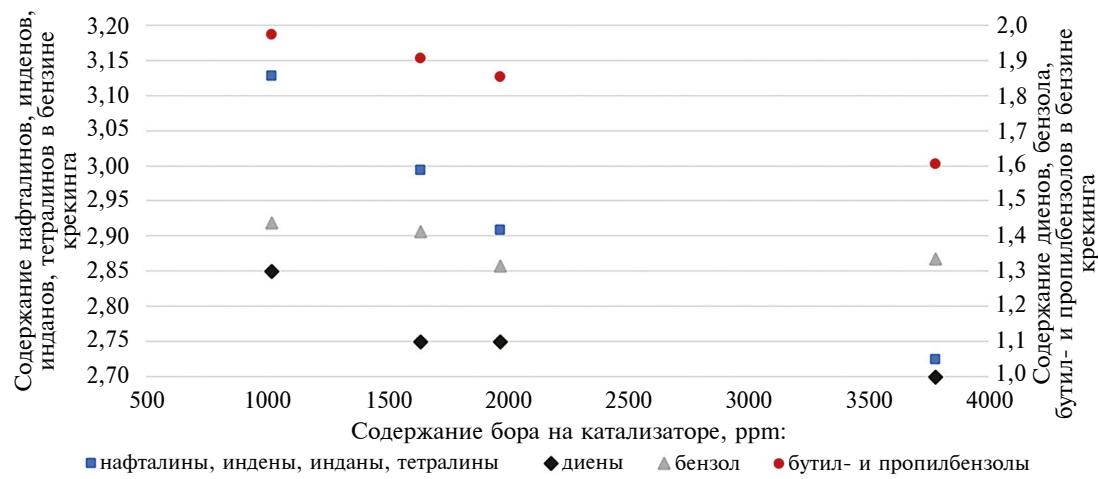


Рис. 6. Содержание нафталинов, инденов, инданов, тетралинов, диенов, бензола, бутил- и пропилбензолов в бензиновых фракциях, полученных в результате крекинга гидроочищенного вакуумного газойля ГВГ-2 в присутствии катализатора после накопления пассиватора до уровня 1020, 1640, 1970 и 3780 ppm бора.

на 13 отн.% в бензиновой фракции, что, вероятно, связано с подавлением дегидрирующей активности никеля при нанесении борсодержащей добавки. Также присутствие борсодержащего пассиватора на катализаторе способствовало увеличению содержания насыщенных углеводородов изостроения в бензине крекинга. Так, в бензиновой фракции наблюдался прирост изопарафинов на 11 отн.% при накоплении пассиватора на катализаторе до уровня 3780 ppm.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, маслорастворимый борсодержащий пассиватор активен в процессе дезактивации никеля на катализаторе в условиях каталитического крекинга при подаче добавки в установку совместно с углеводородным сырьем. Пассивация никеля борсодержащей добавкой в процессе крекинга углеводородного сырья значительно улучшает характеристики процесса крекинга, снижая выходы нежелательных продуктов – кокса и водорода – и увеличивая выходы бензина и газов C₃–C₄. Осаждение пассиватора на отправленном никелем катализаторе в процессе крекинга углеводородного сырья способствует снижению содержания олефинов и ароматических углеводородов при увеличении концентрации нафтенов и углеводородов изостроения в бензиновой фракции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Соавторы А.Л. Максимов и К.И. Дементьев являются главным редактором и зам. главного редактора журнала «Нефтехимия» соответственно. Соавторы С.В. Лысенко, Р.С. Борисов и Э.А. Карабаханов являются членами редколлегии журнала «Нефтехимия». Остальные соавторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Атласов Валентин Русланович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1450-3947>

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

Лысенко Сергей Васильевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7826-2811>

Дементьев Константин Игоревич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Борисов Роман Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8203-7055>

Синикова Наталья Александровна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>

Егазарьянц Сергей Владимирович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

Максимов Антон Львович, д.х.н., акад. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Карабаханов Эдуард Автисович, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adanenche D.E., Aliyu A., Atta A.Y., El-Yakubu B.J. Residue fluid catalytic cracking: A review on the mitigation strategies of metal poisoning of RFCC catalyst using metal passivators/traps // Fuel. 2023. V. 343. ID 127894. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127894>*
2. *Salahshour P., Yavari M., Güleç F., Karaca H., Tarighi S., Habibzadeh S. Development of heavy metal passivators in residue fluid catalytic cracking process // J. Compos. Compd. 2022. V. 4, № 13. P. 186–194. <https://doi.org/10.1016/10.52547/jcc.4.4.3>*
3. *Карабаханов Э.А., Братков А.А., Лысенко С.В. Реактивация отправленного никелем катализатора крекинга маслорастворимыми пассиваторами // Нефтехимия. 1995. Т. 35, № 5. С. 421–424. [Karakhanov E.A., Bratkov A.A., Lysenko S.V. Reactivation of a nickel-poisoned cracking catalyst with oil-soluble passivators // Petrol. Chemistry. 1995. V. 35, № 5. P. 402–405.]*
4. *Al-Sabawi M., Seth D., de Brujin T. Effect of modifiers in n-pentane on the supercritical extraction of Athabasca bitumen // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92, № 10. P. 1929–1938. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.05.010>*

5. *Fan S., Liu H., Biney B.W., Wang J., Al-shiaani N.H.A., Xu G., Guo A., Chen K., Wang Z.* Effect of colloidal stability and miscibility of polar/aromatic phases on heavy oil demetallization // Energy Fuels. 2022. V. 36, № 12. P. 6109–6118.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00581>
6. *Abbas S., Maqsood Z.T., Ali M.F.* The demetallization of residual fuel oil and petroleum residue // Pet. Sci. Technol. 2010. V. 28, № 17. P. 1770–1777.
<https://doi.org/10.1080/10916460903226122>
7. *Ongarbayev Y., Oteuli S., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S.* Demetallization and desulfurization of heavy oil residues by adsorbents // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37, № 9. P. 1045–1052.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1570257>
8. *Wu B., Zhu J., Wang J., Jiang C.* Technique for high-viscosity crude oil demetallization in the liaohe oil field // Energy Fuels. 2006. V. 20, № 4. P. 1345–1349.
<https://doi.org/10.1021/ef0501896>
9. *Ferreira C., Tayakout-Fayolle M., Guibard I., Lemos F., Toulohot H., Ramôa Ribeiro F.* Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: Characterization and reactivity // Fuel. 2012. V. 98. P. 218–228.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.054>
10. *Keeley C.V., Shackleford A., Clough M., Srikantharajah S., O'Berry B., Yilmaz B.* Catalyst technologies for improved FCC yields // Pet. Technol. Q. 2017. V. 22, № 5. P. 31–35.
11. *McGuire R., Smith G.M., Yilmaz B.* FCC catalyst compositions containing boron oxide // Patent US № 9895680 B2. Appl. 19.12.2013.
12. *McGuire R., Smith G.M., Yilmaz B.* Boron oxide in FCC processes // Patent US № 9441167 B2. Appl. 19.12.2013.
13. *Charisteidis I.D., Trikalitis P.N., Triantafyllidis K.S., Komvokis V., Yilmaz B.* Characterization of Ni-phases and their transformations in fluid catalytic cracking (FCC) catalysts: comparison of conventional versus boron-based Ni-passivation // Catalysts. 2023. V. 13, № 1. ID 3.
<https://doi.org/10.3390/catal13010003>
14. *Yuan C., Zhou L., Chen Q., Su C., Li Z., Ju G.* The research on anti-nickel contamination mechanism and performance for boron-modified FCC catalyst // Materials. 2022. V. 15, № 20. ID 7220.
<https://doi.org/10.3390/ma15207220>
15. *Шакиров И.И., Кардашев С.В., Лысенко С.В., Карапанов Э.А.* Способ пассивации тяжелых металлов на катализаторах крекинга борсодержащими соединениями // Патент РФ № 2794336 С1. Опубликовано 17.04.2023.
16. *Герзелиев И.М., Дементьев К.И., Попов А.Ю., Пахманова О.А., Басханова М.Н., Сахарова И.Е., Хаджиев С.Н.* Пилотная установка каталитического крекинга нефтяных остатков. Тезисы докладов IX школы-конференции молодых ученых по нефтехимии. Звенигород. 2008.
17. *Шакиров И.И., Кардашев С.В., Лысенко С.В., Боронов М.П., Максимов А.Л., Карапанов Э.А.* Пассивация никеля на катализаторах крекинга // Журн. прикл. химии. 2023. Т. 96, № 6. С. 632–640.
<https://doi.org/10.31857/S0044461823060105>
[Shakirov I.I., Kardashev S.V., Lysenko S.V., Bornoev M.P., Maximov A.L., Karakhanov E.A.] Nickel Passivation on Cracking Catalysts // Russ. J. Appl. Chem. 2023. V. 96. P. 702–709.
<https://doi.org/10.1134/S1070427223060101>
18. *Шакиров И.И., Лысенко С.В., Кардашев С.В., Синикова Н.А., Егазарьянц С.В., Максимов А.Л., Карапанов Э.А.* Пассивация никеля в присутствии ванадия на катализаторах крекинга // Нефтехимия. 2024. Т. 64, № 3. Р. 204–218.
<https://doi.org/10.31857/S0028242124030027>
19. *Cheng W.C., Juskelis M.V., Sua'rez W.* Reducibility of metals on fluid cracking catalyst // Appl. Catal. A: Gen. 1993. V. 103, № 1. P. 87–103.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)85176-P](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)85176-P)
20. *Карапанов Э.А., Ковалева Н.Ф., Лысенко С.В.* Влияние пассивации никеля цитратами сурьмы, олова и висмута на состав продуктов крекинга углеводородов различных классов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40, № 1. С. 60–63.
21. *Farag H., Ng S., de Lasa H.* Kinetic modeling of catalytic cracking of gas oils using in situ traps (FCCT) to prevent metal contaminant effects // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32, № 6. P. 1071–1080.
<https://doi.org/10.1021/ie00018a013>
22. *Wallenstein D., Kanz B., Haas A.* Influence of coke deactivation and vanadium and nickel contamination on the performance of low ZSM-5 levels in FCC catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2000. V. 192, № 1. P. 105–123.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00334-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00334-8)

СИНТЕЗ КЁЛЬБЕЛЯ–ЭНГЕЛЬГАРДТА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЯ

©2025 г. С. А. Свидерский*, Я. В. Морозова, А. А. Грабчак,
М. В. Куликова, А. Л. Максимов

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

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

Поступила в редакцию 02 апреля 2025 г.

После доработки 07 мая 2025 г.

Принята к публикации 02 июля 2025 г.

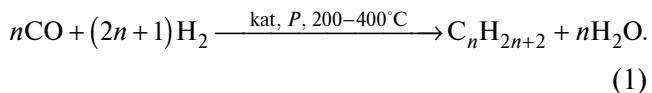
Изучено протекание реакции безводородного гидрирования CO водяным паром (синтез Кёльбеля–Энгельгардта) на биметаллических катализаторах на основе биоугля в сравнении с образцом на оксидном носителе. Показано, что биметаллические железокобальтовые катализаторы на основе биоугля в процессе безводородного гидрирования CO превосходят по эффективности аналогичный катализатор на оксидном носителе – наибольшая величина конверсии CO составляет 88 и 38% соответственно. Методом рентгенофазового анализа определен состав активной фазы биметаллического железокобальтового катализатора на оксидном и углеродном носителе и генезис ее формирования.

Ключевые слова: синтез Кёльбеля–Энгельгардта, безводородное гидрирование CO, биоуголь, биметаллический катализатор, углеводороды C₅₊, синтез Фишера–Тропша

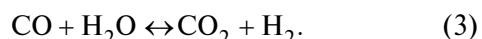
DOI: 10.31857/S0028242125030044, EDN: LDBMXJ

Оксиды углерода – важная составляющая так называемого углеродного следа, оказывающее существенное влияние на наблюдающиеся в настоящее время тенденции изменения климата. Вовлечение оксидов углерода в химические процессы, позволяющие получать ценные продукты – рациональный путь сокращения их выбросов в атмосферу. Наиболее изученным из таких процессов является каталитическое гидрирование CO, в частности синтез Фишера–Тропша.

Каталитический процесс прямого синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода (синтеза Фишера–Тропша) (1) был открыт в Германии в 1924 г.:

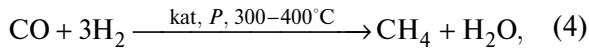


Данный процесс активно исследовался в первой половине 20 в. и был успешно реализован в промышленности. В ходе изучения механизма синтеза Фишера–Тропша на железных катализаторах Г. Кёльбелем и Ф. Энгельгардтом в 1951 г. был открыт синтез углеводородов из оксида углерода и водяного пара [1, 2]. Общее уравнение синтеза Кёльбеля–Энгельгардта (2) можно представить как сумму уравнений реакции конверсии водяного газа (3) и реакции Фишера–Тропша (1):



Взаимодействие оксида углерода с водяным паром протекает в присутствии практически всех известных катализаторов синтеза Фишера–Тропша; существует также сходство между

продуктами обоих синтезов. Однако для синтеза Кёльбеля–Энгельгардта характерны более высокие выходы олефинов и низкие – метана [3]. Повышение температуры до 300°C и более приводит к усиленному образованию метана (4) и углерода (5)

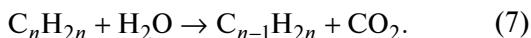


В связи с относительно невысоким интересом к данному процессу механизм синтеза Кёльбеля–Энгельгардта изучен недостаточно. В настоящее время преобладающим является представление, что механизмы реакций, протекающих в синтезе Кёльбеля–Энгельгардта, принципиально не отличаются от механизма реакции конверсии водяного газа и Фишера–Тропша.

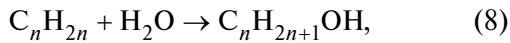
Наиболее интенсивно исследования синтеза Кёльбеля–Энгельгардта в нашей стране проводились в 60–70-е гг. 20 в. Так, С.И. Смольянинов и В.М. Миронов в 1965 г. представили механизм гидрирования оксида углерода водяным паром в две стадии [4]. На первой стадии происходит образование метиленового радикала и его полимеризация на активной поверхности катализатора:



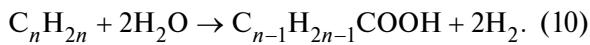
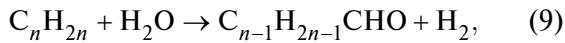
Вторая стадия сопровождается конверсией углеводородов водяным паром, при которой из олефинов образуются парафиновые углеводороды:



При этом параллельно происходит образование спиртов



альдегидов, кетонов и карбоновых кислот (9, 10);



Большую часть исследований механизма синтеза проводили для железных катализаторов [5, 6], и для них было сделано предположение о двух видах активных центров, способствующих протеканию синтеза [7]:

1) в качестве окислительного центра, ответственного за протекание реакции конверсии, выступает шпинель Fe_3O_4 ;

2) в качестве восстановительного центра, ответственного за реакцию гидрирования, – комплексный ион Fe^{2+} .

Однако конкретный механизм стадий конверсии и гидрирования будет зависеть от активного металла катализатора, наличия промоторов в его составе, а также от условий синтеза и формирования активной фазы.

В связи с отсутствием у синтеза Кёльбеля–Энгельгардта конкурентных преимуществ относительно синтеза Фишера–Тропша, исследования данного процесса в 80–90-е гг. 20 в. были практически прекращены, и в настоящее время работы по изучению механизма синтеза Кёльбеля–Энгельгардта и катализаторов для осуществления этого процесса практически не проводятся. Однако, в связи с актуальностью изучения процессов, направленных на сокращение углеродного следа, рассмотрение синтеза Кёльбеля–Энгельгардта в качестве возможной альтернативы синтезу Фишера–Тропша вновь становится актуальным, т.к. в отличие от синтеза Фишера–Тропша синтез Кёльбеля–Энгельгардта не требует гидрирования водородом.

С учетом сходства механизма синтезов Фишера–Тропша и Кёльбеля–Энгельгардта, целесообразной становится оценка применимости в последнем синтезе современных катализаторов, разрабатываемых для синтеза Фишера–Тропша.

Ранее для протекания этих двух реакций, применяли кобальтовые либо железные катализаторы на оксидных носителях, фазовый состав которых изучен в значительном количестве работ и подробно описан в литературе [5, 6, 8]. Как правило, свежеприготовленный образец после термообработки содержит оксиды металлов активной фазы и смешанные оксиды металла с оксидной фазой носителя. После активации значительная часть оксидной фазы переходит в металлическую. Реакции, приводящие к образованию продуктов синтеза Фишера–Тропша, протекают как на металлической, так и на оксидной фазе. Недостаток оксидного носителя – формирование трудновосстановляемых смешанных оксидов, снижающих долю активной фазы.

Одно из современных направлений развития катализаторов синтеза Фишера–Тропша – применение в качестве носителя различных углеродных материалов, в том числе биоугля [9]. Биоуголь представляет собой углерод-обогащенный материал, получаемый путем термохимической конверсии биомассы. Основные методы его синтеза – пиролиз и гидротермальная карбонизация, причем последний метод обладает рядом существенных преимуществ. Гидротермальный синтез проводится в более мягких температурных условиях (180–250°C) и позволяет эффективно перерабатывать даже сырью биомассу, обеспечивая при этом глубокую модификацию ее структуры. Биоугли, получаемые таким способом, отличаются высокой плотностью поверхностных функциональных групп и развитой пористой структурой, что обуславливает их выраженные сорбционные свойства [10].

Большую часть катализаторов на основе биоугля получают нанесением металлической фазы на активированный углеродный материал. Нанесение осуществляют пропиткой солями соответствующих металлов; при этом происходит связывание ионов металлов с поверхностью. В процессе термической обработки предшественника катализатора происходит формирование активной фазы – оксидов и карбидов металлов [11, 12]. Так, авторами [13] изучены наноразмерные железные катализаторы в процессе синтеза Фишера–Тропша, активной фазой которых являются карбиды железа. Исследованные катализаторы показали высокую активность и селективность по углеводородам C_{5+} . Данные по синтезу Кёльбеля–Энгельгардта в присутствии катализаторов на основе биоуглей в литературе отсутствуют.

Применение кобальтовых и железных катализаторов, в частности на основе биоугля, эффективно и в процессе гидрирования CO_2 . Так, в работе [14] изучен генезис данных катализаторов и доказано преимущество биметаллических катализаторов относительно монометаллических.

Важной особенностью биоугля в качестве носителя катализатора является принципиально иной, относительно оксидных носителей, характер взаимодействия с металлами. Согласно предположениям, высказанным в работах [13, 14], важную роль во взаимодействии металл/носитель играют полисопряженные связи в углерод-

ном носителе, формирующие области повышенной электронной плотности.

Исходя из вышеизложенного, цель данной работы – исследование синтеза Кёльбеля–Энгельгардта в присутствии биметаллических железно-кобальтовых катализаторов, нанесенных на биоуголь. В качестве образцов сравнения использованы катализаторы на основе оксидного носителя (SiO_2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В качестве носителя катализаторов использовали биоуголь, получаемый гидротермальной карбонизацией целлюлозы (МКЦ-102, CAS9004-34-6, «РусХим», Россия). Процесс гидротермальной карбонизации проводили в стальном реакторе автоклавного типа объемом 0,5 л, снабженном механической мешалкой, при температуре 190°C в изотермическом режиме, давлении 1,5 МПа, в инертной атмосфере в течение 24 ч. Навеску целлюлозы (30 г) смешивали с водой в весовом соотношении 1/4 по сухому сырью и помещали в реактор. Карбонизат отделяли фильтрацией с последующей сушкой при 105°C в течение 24 ч. После сушки полученный материал прокаливали в течение 1 ч при 400°C в муфельной печи, т.к. исходный карбонизат целлюлозы термически не стабилен (начало разложения 250°C). Были проведены исследования по повышению стабильности систем путем прокаливания карбонизата в окислительной и нейтральной средах при температурах 400°C. ИК-исследования, представленные на рис. 1, показали, что при 400°C происходит дегидратация целлюлозы, т.к. полностью исчезают полосы от $-OH$ групп, но при этом все еще сохраняются сопряженные связи $C=C-C=C$ (1609 и 1508 cm^{-1}) и $O=C-C=C$ (1701 cm^{-1}).

Прокаливание карбонизата в муфельной печи осуществляли в фарфоровом тигле (объем 150 мл) с крышкой; нагрев до 400°C происходит в течение 1 ч с выдержкой при 400°C в течение 1 ч. После этого прокаленный карбонизат оставляли остывать в муфеле до комнатной температуры.

Активные компоненты наносили из водно-спиртового раствора их прекурсоров с последующей термической обработкой в инертной

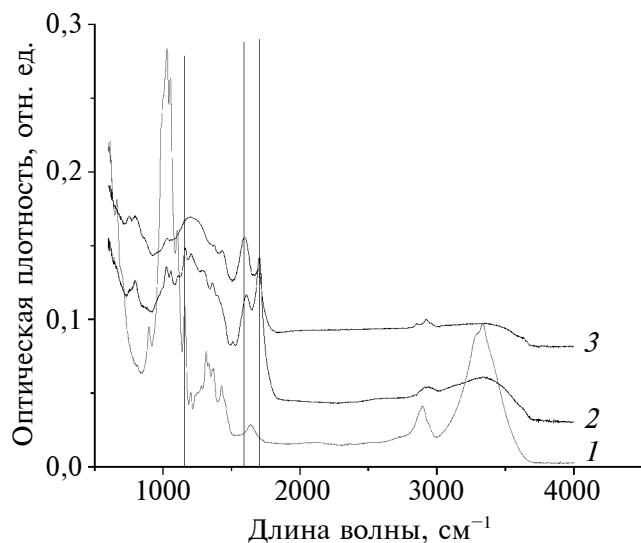


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — исходной целлюлозы, 2 — карбонизата целлюлозы, 3 — карбонизата целлюлозы, прокаленного в муфельной печи.

Таблица 1. Состав и удельная поверхность исходной целлюлозы и полученного карбонизата

Образец	$S_{уд.}$, м ² /г	C, мас.%	H, мас.%	O, мас.%	N, мас.%
Целлюлоза	0,9	42,3	6,3	51,4	—
Биоуголь	60,6	63,3	4,5	32,2	—

атмосфере при 400°C в течение 1 ч. Общее количество металлов в расчете на металлическую форму во всех случаях составляло 10 мас.%.

Образцы сравнения готовили пропиткой носителя (SiO_2 марки КСК, фракция 0,1–0,2 мм) водным раствором солей прекурсоров с последующей термической обработкой в инертной атмосфере при 400°C в течение 1 ч. Общее количество металлов в расчете на металлическую форму во всех случаях составляло 10 мас.%.

Каталитические испытания

Каталитические испытания проводили в проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора. Для обеспечения эффективного распределения сырьевого потока, тепло- и массообмена использовали засыпку входной и выходной зон реактора кварцевым бисером. В качестве исходного сырья применяли смесь CO и H_2O с мольным соотношением CO : $\text{H}_2\text{O} = 3 : 1$. Синтез проводили в непрерывном режиме при давлении 3,0 МПа и объем-

ной скорости подачи исходной сырьевой смеси 500 ч⁻¹ в диапазоне температур от 220 до 320–340°C. Повышение температуры осуществляли ступенчато (на 20°C каждые 12 ч), предварительно производя отбор проб газообразных и жидким продуктов на анализ. Подачу воды осуществляли путем вытеснения давлением газа в испаритель из сырьевой емкости через отверстие регулируемого сечения.

Перед каталитическими испытаниями проводили активацию образцов при температуре 450°C, давлении 3,0 МПа и объемной скорости подачи H_2 1000 ч⁻¹ в течение 3 ч.

Анализ реагентов и продуктов реакции

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали на хроматографе «Кристаллюкс-4000 М» («Мета-Хром», Россия) с двумя хроматографическими колонками. В качестве газа-носителя применялся гелий, а в качестве детектора использовали ТПД (детектор тепловой проводимости). Колонку, заполненную молекулярным ситом СаА (3 мм × 3 м), применяли для разделения CO, CH_4 и N_2 (внутренний стандарт). Температурный режим — изотермический, 80°C. Насадочную колонку Haye Sep R (3 м × 3 мм) применяли для разделения CO_2 и углеводородов C_2 – C_4 . Температурный режим — программируемый, 50–200°C, 8°C/мин.

Жидкие углеводороды анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристаллюкс-4000 М», оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку 50 м × 0,32 мм, фаза — OV-351; температурно-программный режим: 50°C, 2 мин; 50–260°C, 6°C/мин; 260–270°C, 5°C/мин; 270°C, 10 мин. По результатам хроматографического исследования определяли относительное массовое содержание компонентов (*n*-парафины, изопарафины, олефины) и фракционный состав (бензиновая, дизельная фракции и углеводороды C_{19+}).

Оценку активности катализаторов проводили по следующим показателям:

конверсия CO, K_{CO} (%) — процентное отношение массы прореагированного CO к массе CO, входящего в реакционную зону:

$$K_{\text{CO}} = \frac{m(\text{CO})_{\text{вх}} - m(\text{CO})_{\text{вых}}}{m(\text{CO})_{\text{вх}}} \times 100\%; \quad (11)$$

селективность по продуктам, $S_{\text{пр}i}$ (мас.%) – процентное отношение углерода, пошедшего на образование продукта, к общему количеству прореагированного углерода:

$$S_{\text{пр}i} = \frac{m(\text{C})_{\text{пр}i}}{m(\text{C в CO})_{\text{вх}} - m(\text{C в CO})_{\text{вых}}} \times 100\%. \quad (12)$$

Оценку погрешности экспериментальных данных получали путем оценки погрешности в каждом члене расчета по правилам расчета косвенных погрешностей.

Физико-химические исследования катализаторов

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/MAX-RC (Rigaku, Япония, 1989) с медным анодом ($\text{Cu}K_\alpha$, $\lambda = 0,1542$ нм) и графитовым монохроматором. Сканирование в режиме $\theta - 2\theta$ ($2\theta = 10 - 90^\circ$) со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ и шагом $0,04^\circ$. Фокусировка по методу Брэгга–Брентано со щелями Солера. Данные обработаны в MDI Jade 6.5, фазовый состав определен по базе ICDD PDF-2. Межплоскостные расстояния рассчитаны по уравнению Вульфа–Брэгга: $2d \sin\theta = n\lambda$.

Сканирующие электронно-микроскопические исследования проводили на двухлучевом электронном микроскопе Phenom XL G2 производства Thermo Fisher Scientific (Нидерланды, 2020) при ускоряющем напряжении от 5–15 кВ и увеличении $\times 200\,000$.

Определение общей удельной площади поверхности проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью удельной площади поверхности и распределения пор по размерам Microtrac Belsorp miniX (MicrotracBEL Corp., Япония, 2021). Температура адсорбции составляла $-196,15^\circ\text{C}$, с N_2 в качестве адсорбента. Диапазон измерения диаметра пор составлял от 0,35 до 500 нм. Удельную площадь поверхности рассчитывали с помощью метода БЭТ, а диаметр и объем пор определяли с помощью метода Барретта–Джойнера–Халенды (БДХ).

Регистрацию спектров проводили методом отражения на ИК-микроскопе HYPERION-2000, сопряженным с ИК Фурье-спектрометром IFS-66 v/s Bruker (Bruker, Германия, 2006), кристалл ZnSe, сканов 150, разрешение 2 см^{-1} , диапазон $600 - 4000\text{ см}^{-1}$.

На конфокальном КР-микроскопе Senterra II (Bruker, Германия, 2020) были получены спектры комбинационного рассеяния света. Возбуждение осуществлялось лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 0,25 мВт. Параметры измерений: время накопления – 1 с, число повторений – 200, объектив $50\times$, дифракционная решетка 400 линий/мм, разрешение 4 см^{-1} , апертура 50×1000 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение катализической активности биметаллических катализаторов в синтезе Кёльбеля–Энгельгардта показало, что образец на основе биоугля позволяет достичь существенно более высокой конверсии CO, чем образец сравнения на основе SiO_2 (рис. 2). Для обоих образцов отмечается сходный характер зависимости конверсии CO от температуры – в области низких температур повышение конверсии CO происходит медленно, по достижении температуры 280°C для катализатора на основе биоугля и при 300°C для образца сравнения наблюдается резкое повышение данного показателя. Максимальное значение конверсии CO для образца на основе биоугля достигается при 340°C и составляет 88%, для катализатора на SiO_2 – 37% при 340°C .

Катализатор на основе силикагеля и в области низких температур процесса характеризовался невысокими значениями селективности по углеводородам C_{5+} – данный показатель

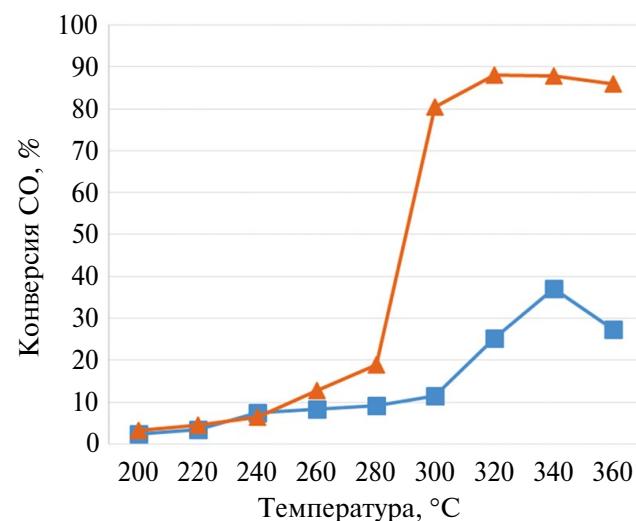


Рис. 2. Зависимость конверсии CO от температуры для катализаторов: ■ – FeCo/SiO₂; ▲ – FeCo/биоуголь.

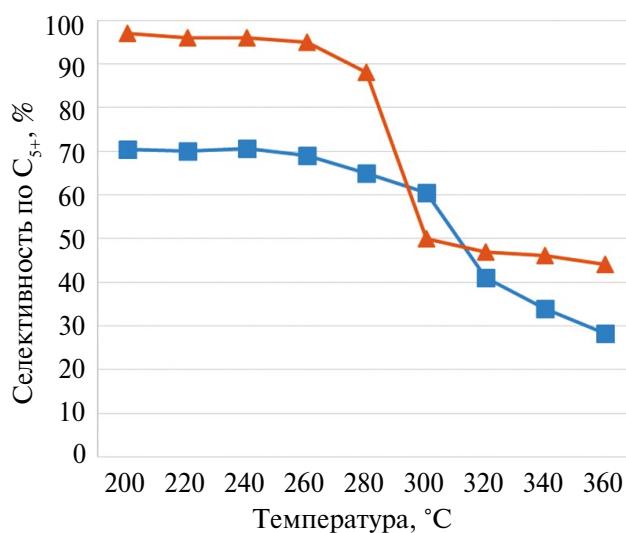


Рис. 3. Зависимость селективности C_{5+} от температуры для катализаторов: ■ — FeCo/SiO₂; ▲ — FeCo/биоуголь.

составлял около 70% и резко снижался до 42% при достижении температуры 320°C (рис. 3). Для катализаторов на основе биоугля селективность по углеводородам C_{5+} в области низких температур была значительно выше и составляла более 90%.

Природа носителя в составе биметаллического железокобальтового катализатора оказывала существенное влияние на состав получаемых углеводородов C_{5+} (табл. 2). В присутствии образца на основе биоугля был получен более легкий продукт — по сравнению с образцом на силикагеле, доля углеводородов C_{19+} снижалась от 20 до 13 мас.%, содержание углеводородов C_5-C_{10} , напротив, возрастало от 40 до 45 мас.%, фактор роста углеводородной цепи α , определяемый по распределению Андерсона—Шульца—Флори, снижался от 0,84 до 0,80. Существенным изменениям подвергался также групповой состав полученных углеводородов — для образца на основе биоугля, по сравнению с аналогом на силикагеле,

наблюдали значительное повышение доли *n*-алканов — от 30 до 48% — за счет снижения содержания изоалканов и алkenов — от 53 до 40 и от 16 до 12 мас.% соответственно.

Для определения причин наблюдаемых закономерностей было проведено исследование катализаторов различными физико-химическими методами.

Исследование катализаторов методом РФА показало существенное различие в фазовом составе образцов на основе силикагеля и биоугля (рис. 4, 5).

Для свежеприготовленного катализатора, полученного на основе силикагеля, наблюдали присутствие фаз оксида кобальта в промежуточной степени окисления $CoCo_2O_4$ и оксида железа Fe_3O_4 (рис. 4). Для образца после активации отмечено присутствие в небольшом количестве железокобальтового сплава. После каталитических испытаний наблюдаются фазы карбидов железа (Fe_2C) и кобальта (Co_2C).

Генезис активной фазы образца на основе биоугля существенно отличается от аналога на оксидном носителе. Для активированного образца единственной выявленной фазой является железокобальтовый сплав (рис. 4). В процессе синтеза металлы из состава сплава переходят в оксиды и карбиды, активные в процессе гидрирования CO в углеводороды. Формирование активной фазы из железокобальтового сплава, согласно данным [12], способствует синергии кобальтовой и железной активных фаз, что согласуется с данными каталитических испытаний — образец на основе биоугля существенно превосходит по активности аналог на основе оксида кремния.

С помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были изучены морфология поверхности и микроструктура образцов катализаторов (рис. 6).

Таблица 2. Состав углеводородов C_{5+} , полученных в присутствии образцов катализаторов FeCo/SiO₂ и FeCo/биоуголь при температуре 300°C

Наименование катализатора	Групповой состав, мас.%			Фракционный состав, мас.%			α
	<i>n</i> -алканы	изо-алканы	алкены	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}	
5Fe—5Co/SiO ₂	30	53	16	40	40	20	0,84
5Fe—5Co/биоуголь	48	40	12	45	42	13	0,80

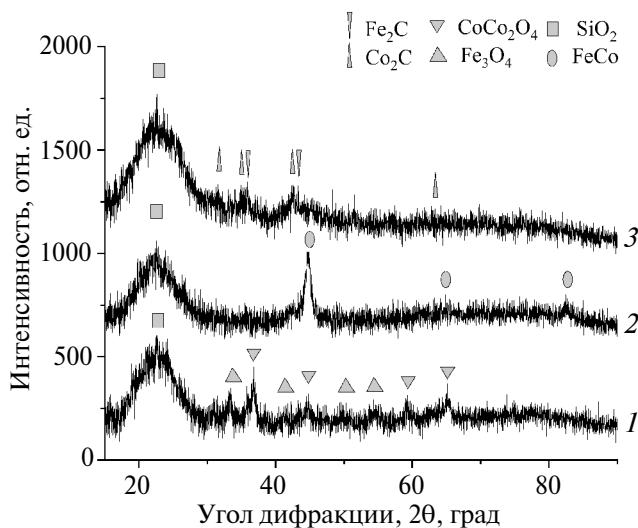


Рис. 4. Дифрактограмма образцов FeCo/SiO_2 : 1 — свежеприготовленный; 2 — активированный; 3 — отработанный.

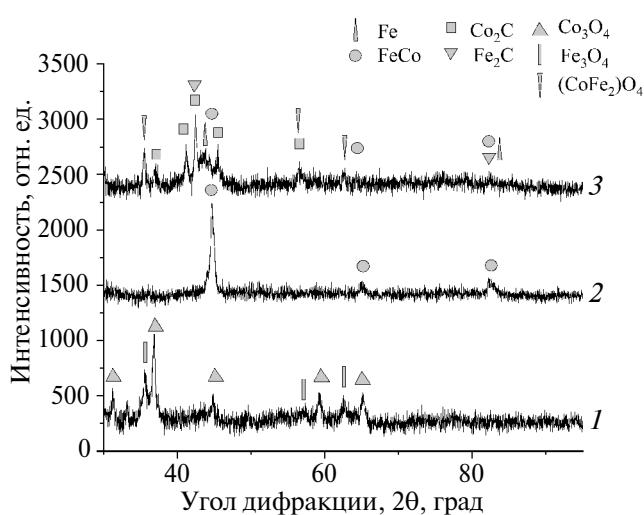


Рис. 5. Дифрактограмма образцов катализатора FeCo /биоуголь: 1 — свежеприготовленный; 2 — активированный; 3 — отработанный.

Данные, полученные с помощью СЭМ, согласуются с результатами исследования структурных свойств методом БЭТ (рис. 6 и табл. 3). Образец на основе силикагеля на всех стадиях — свежеприготовленный, активированный и отработанный, характеризуется близкими значениями удельной поверхности и объема пор, катализатор на основе биоугля, напротив, претерпевает существенные изменения (табл. 3). Для активированного образца на основе биоугля наблюдается снижение удельной поверхности

и объема пор на порядок, что объясняется образованием сплава железо–кобальт. Некоторое снижение указанных показателей наблюдали и для образца на силикагеле, но оно было гораздо менее существенным, что согласуется с данными РФА — если для образца на биоугле после активации фаза железокобальтового сплава является преобладающей, для аналога на основе силикагеля она присутствует в незначительном количестве. Данное различие обусловлено принципиальным отличием в характере взаимодействия металлов/носителя:

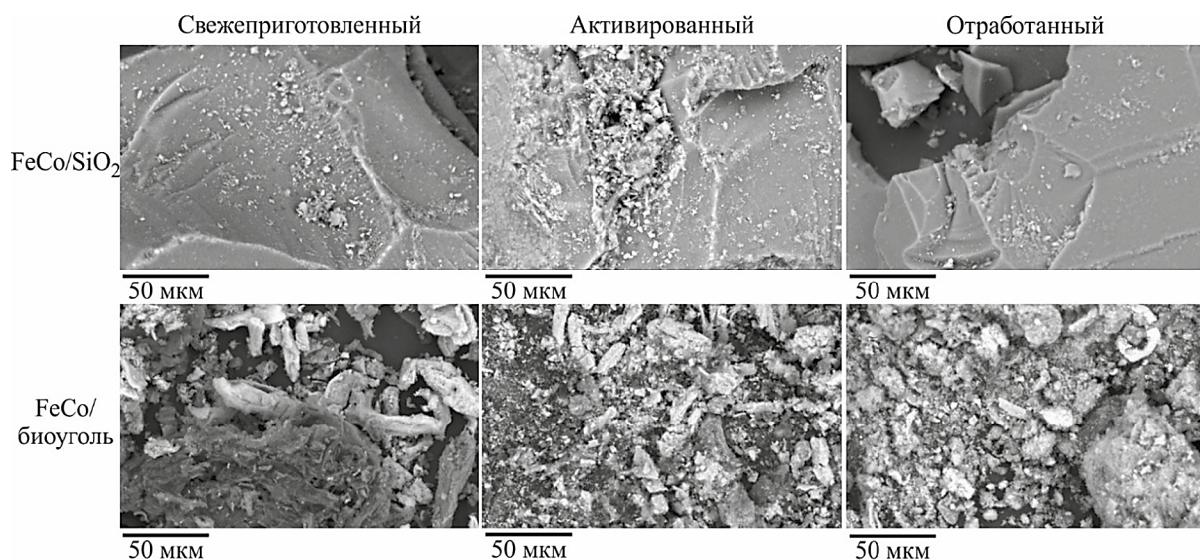


Рис. 6. Микрофотографии образцов катализаторов FeCo/SiO_2 и FeCo /биоуголь.

Таблица 3. Структурные свойства образцов катализаторов FeCo/SiO₂ и FeCo/биоуголь

Наименование образца		Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр, нм
FeCo/SiO ₂	Свежеприготовленный	297,7	0,81	10,9
	Активированный	231,7	0,65	11,1
	Отработанный	252,9	0,65	10,4
FeCo/биоуголь	Свежеприготовленный	216,2	0,53	9,9
	Активированный	27,2	0,06	9,1
	Отработанный	117,8	0,31	10,6

в случае оксидного носителя сильное взаимодействие металл/носитель препятствует образованию сплава, в случае углеродного носителя взаимодействие металл/носитель протекает по области повышенной электронной плотности, генерируемой полисопряженными связями, что обеспечивает сохранение подвижности атомов металла и благоприятствует образованию железокобальтового сплава при активации.

Для отработанных образцов, по сравнению с активированными, в обоих случаях наблюдается увеличение удельной поверхности, что связано с переходом железокобальтового сплава в катализически активные карбидные и оксидные фазы.

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии показало принципиальное различие в спектрах образца на основе силикагеля и аналога на основе биоугля (рис. 7, 8).

Две полосы в области 1000–1100 и <600–900 см⁻¹ свидетельствуют о валентных колебаниях в области связи Si—O, уменьшение интенсивности полосы 1000–1100 см⁻¹ может свидетельствовать о науглероживании поверхности. Широкая полоса около 3400 см⁻¹ может указывать на наличие гидроксильных групп (O—H), что характерно для воды или спиртов.

В области 1500–2000 см⁻¹ обычно наблюдаются полосы, связанные с двойными связями, такими как C=O (карбонильные группы) и C=C (арomaticеские кольца). Полоса около 1700 см⁻¹ указывает на наличие карбонильных групп.

В спектре свежеприготовленного и активированного образцов наблюдаются полосы, соответствующие деформационным (400–600 см⁻¹)

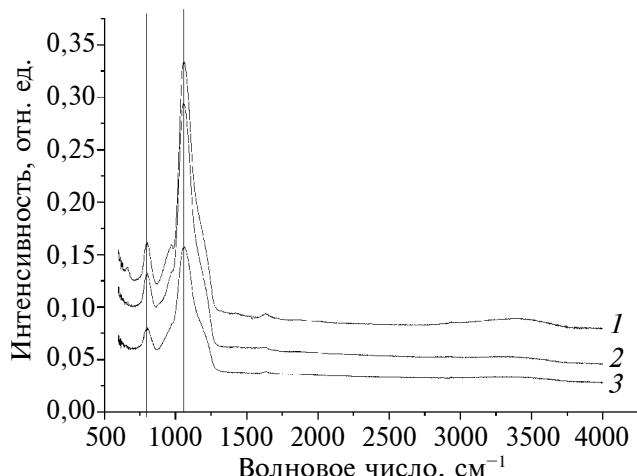


Рис. 7. ИК-спектры образцов катализатора FeCo/SiO₂: 1 — свежеприготовленный; 2 — активированный; 3 — отработанный.

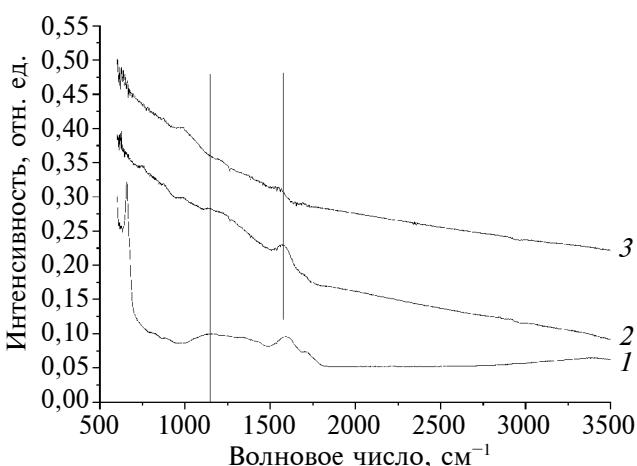
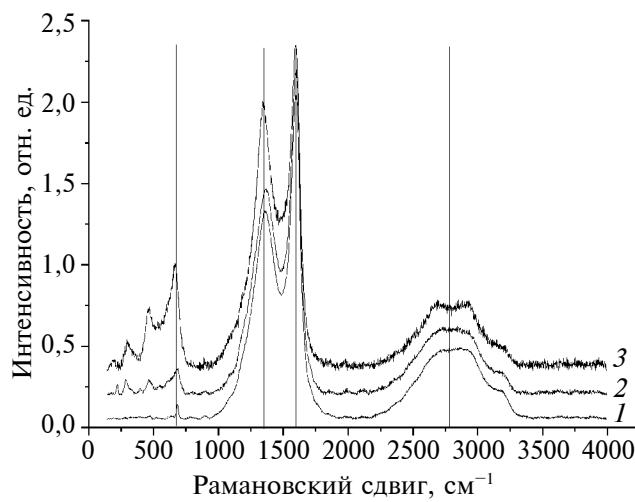
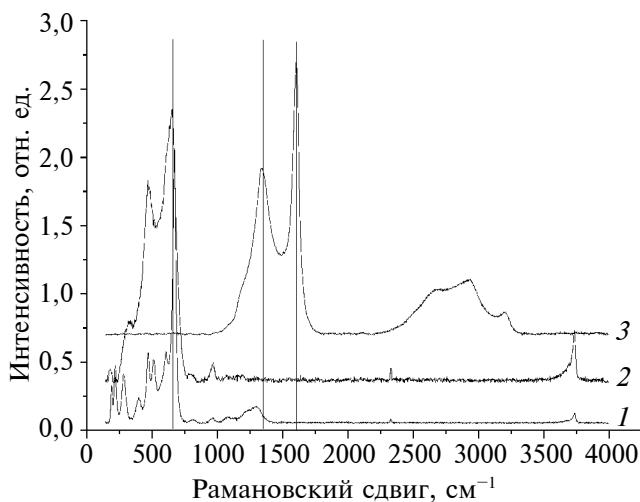


Рис. 8. ИК-спектр образцов катализатора FeCo/биоуголь: 1 — свежеприготовленный; 2 — активированный; 3 — отработанный.



и валентным (700 – 1200 см⁻¹) колебаниям оксида кремния (рис. 9). После активации водородом происходит уменьшение интенсивности полос оксидов. В спектре отработанного образца появляются новые полосы, связанные с образованием углеродных структур (например, графита или аморфного углерода): G-полоса около 1605 см⁻¹ и D-полоса около 1350 см⁻¹, что указывает на коксование катализатора.

В спектре (рис. 10) наблюдаются полосы, соответствующие колебаниям связей в углеродных структурах, таких как графитоподобные (G-полоса около 1580 см⁻¹) и дефектные (D-полоса около 1350 см⁻¹) структуры. В процессе активации наблюдаются изменения в спектре, связанные с увеличением степени графитизации, что приводит к увеличению G-полосы. Появляются новые полосы, связанные с образованием функциональных групп на поверхности биоугля, таких как гидроксильные (OH^-) или карбонильные (C=O) группы. В спектре отработанного катализатора появляются новые полосы, связанные с образованием углеродных отложений (например, аморфного углерода), что указывает на коксование, а также образование карбидов.

Исследование железокобальтовых образцов катализатора на основе оксида кремния и биоугля физико-химическими методами показало, что природа носителя оказывает определяющее влияние на формирование активной фазы. На оксидном носителе формируется фаза оксида

кобальта, имеющая шпинелеподобную структуру. Железо окристаллизованных фаз не образует. При активации такого катализатора водородом оксиды кобальта частично восстанавливаются, на воздухе при разгрузке реактора металлическая фаза окисляется и не обнаруживается в отработанном образце. Таким образом, реакция гидрирования СО водяным паром протекает преимущественно на частично восстановленном кобальте, что, согласно представлениям об активных центрах катализатора синтеза Фишера–Тропша, способствует протеканию не только целевой реакции получения углеводородов, но и побочной реакции метанообразования. При повышении рабочей температуры до 300°C , вероятно, начинает протекать также высокотемпературный синтез Фишера–Тропша, катализируемый железом.

Состав активной фазы, формирующейся на катализаторах на основе биоугля, является принципиально иным. Отсутствие оксидной фазы носителя создает принципиально иные условия формирования активной фазы; кобальт и железо не формируют массивных оксидов и в процессе активации образуют железокобальтовый сплав. На начальной стадии процесса гидрирования СО водяным паром происходит формирование карбидов железа и кобальта, которые являются активными в образовании углеводородов C_{5+} , что способствует повышению активности катализатора и достижению высокой степени превращения при более низких рабочих температурах.

Однако повышение конверсии CO до 80% и более сопровождается снижением селективности процесса, преимущественно за счет увеличения образования CO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что биметаллический железо-кобальтовый катализатор на основе биоугля проявляет в синтезе Кельбеля–Энгельгардта более высокую активность и селективность, чем образец с тем же количеством металлов на основе оксидного носителя, что объясняется особенностями формирования активной фазы.

В области конверсий CO до 40% селективность изученных катализаторов по углеводородам C₅₊ является высокой (более 80%), однако при росте конверсии CO до 80% и более селективность катализаторов снижается до 40–50%, но для образца на основе биоугля остается более высокой, чем для аналога на основе силикагеля.

Исходя из полученных данных, применение катализаторов на основе биоугля является перспективным в синтезе Кельбеля–Энгельгардта, но процесс и катализаторы для его осуществления требуют дальнейшего систематического изучения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов – главный редактор журнала «Нефтехимия», М.В. Куликова – ответственный секретарь журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Свидерский Сергей Александрович, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1905-1946>

Морозова Янина Владиславовна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-0816-9910>

Грабчак Алена Андреевна, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0504-5342>

Куликова Майя Валерьевна, д.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

Максимов Антон Львович, д.х.н., академик РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kölbel H., Engelhardt F. Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasser // Angew. Chemie. 1952. V. 64, № 2. P. 54–58.
<https://doi.org/10.1002/ange.19520640205>
2. Qin X., Xu M., Guan J., Feng L., Xu Y., Zheng, L., Zheng L., Xie J., Yu Zh., Zhang R., Li X., Liu X., Liu J., Zheng J., Ma D. Direct conversion of CO and H₂O to hydrocarbons at atmospheric pressure using a TiO₂–xNi photothermal catalyst // Nat. Energy. 2024. V. 9. P. 154–162.
<https://doi.org/10.1038/s41560-023-01418-1>
3. Chaffee A.L., Loeh H.J. Aromatic hydrocarbons from the Kölbel–Engelhardt reaction // Appl. Catal., 1985. V. 19, № 2. P. 419–422.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81763-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81763-7)
4. Смольянинов С.И., Миронов В.М. О механизме синтеза из окиси углерода и водяного пара // Известия Томского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С.М. Кирова. 1965. Т. 136. С. 58–60.
5. Nefedov B.K., Eidus Y.T. The development of catalytic syntheses of organic compounds from carbon monoxide and hydrogen // Russ. Chem. Rev. 1965. V. 34, № 4. P. 272–284.
<https://doi.org/10.1070/RC1965v034n04ABEH001431>
6. Miyata Y., Akimoto M., Ooba N., Echigoya E. Kinetic and Mechanistic Studies on the Kölbel–Engelhardt Reaction over an Iron Oxide Catalyst // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984. V. 57, № 3. P. 667–672.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.57.667>
7. Смольянинов С.И., Кравцов А.В., Гончаров И.В., Пономарева Л.Л. О составе жидкого продукта синтеза из окиси углерода и водяного пара на железомедном катализаторе// Известия Томского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С.М. Кирова. 1976. Т. 253. С. 80–81.

8. Larkins F.P., Khan A.Z. Investigation of Kölbel–Engelhardt Synthesis over Iron-Based Catalysts // Appl. Catal. 1989. V. 47, № 2. P. 209–227.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83229-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83229-7)
9. Shan R., Han J., Gu J., Yuan H., Luo B., Chen Y. A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials // Resour. Conserv. Recycl. 2020. V. 162. ID 105036.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105036>
10. Kumar M., Xiong X., Sun Y., Yu I.K.M., Tsang D.C.W., Hou D., Gupta J., Bhaskar T., Pandey A. Critical review on biochar-supported catalysts for pollutant degradation and sustainable biorefinery // Adv. Sustain. Syst. 2020. V. 4, № 10. ID 1900149.
<https://doi.org/10.1002/adsu.201900149>
11. Kuz'min A.E., Pichugina D.A., Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Nikitina N.A., Maksimov A.L. A possible role of paramagnetic states of iron carbides in the Fischer–Tropsch synthesis selectivity of nanosized slurry catalysts // J. Catal. 2019. V. 380. P. 32–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.09.033>
12. Свидерский С.А., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Грабчак А.А., Куликова М.В., Максимов А.Л. Реакция гидрирования CO₂ на катализаторах на основе биоугля // Нефтехимия. 2023. Т. 63, № 2. С. 239–249.
<https://doi.org/10.31857/S0028242123020089>
[Svidersky S.A., Dement'eva O.S., Ivantsov M.I., Grabchak A.A., Kulikova M.V., Maximov A.L. Hydrogenation of CO₂ over Biochar-Supported Catalysts // Petrol. Chemisrty. 2023. V. 63, № 4. P. 443–452.
[https://doi.org/10.1134/S0965544123030234\]](https://doi.org/10.1134/S0965544123030234)
13. Vasilev A.A., Ivantsov M.I., Dzidziguri E.L., Efimov M.N., Muratov D.G., Kulikova M.V., Zhilyayeva N.A. Karpacheva G.P. Size effect of the carbon-supported bimetallic Fe-Co nanoparticles on the catalytic activity in the Fischer–Tropsch synthesis // Fuel. 2022. V. 310. ID 122455.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122455>
14. Svidersky S.A., Morozova Y.V., Ivantsov M.I., Grabchak A.A., Kulikova M.V., Maximov A.L. Study the effect of acid leaching treatment on the catalytic activity of chitosan-based iron catalyst in Fischer–Tropsch synthesis // Petrol. Chemisrty. 2024. V. 64, № 1. P. 109–121.
<https://doi.org/10.1134/S0965544124020130>

СИНТЕЗ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ СО И Н₂ НА КОМБИНИРОВАННЫХ ОКСИДНО-ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ (OX-ZEO)

© 2025 г. Е. Е. Колесникова*, О. В. Яшина, А. А. Панин, Н. В. Колесниченко

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

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

Поступила в редакцию 15 марта 2025 г.

После доработки 04 июня 2025 г.

Принята к публикации 02 июля 2025 г.

В данной работе исследован одностадийный синтез низших олефинов из СО и Н₂ при $T = 320^\circ\text{C}$ и $P = 0,1$ МПа на комбинированном катализаторе, состоящем из оксидного (MegaMax-507/Al₂O₃, ZnAlO_x, ZnO–ZrO₂) и цеолитного (Mg/HZSM-5) компонентов. Найдено, что оптимальное соотношение оксидного и цеолитного компонентов составляет 2 : 1. Активность упомянутых компонентов возрастает в ряду: MegaMax-507/Al₂O₃ < ZnAlO_x < ZnO–ZrO₂. Использование бинарного оксида ZnO–ZrO₂ в составе комбинированного катализатора позволяет достигать конверсии СО, равной 13,7%, при атмосферном давлении и умеренной температуре в отличие от условий, применяемых для исследований в данной области ($T = 400$ – 500°C , $P = 1$ – 3 МПа).

Ключевые слова: синтез-газ, комбинированные катализаторы, низшие олефины, ZnAlO_x, CuO, ZnO, ZrO₂, Mg/HZSM-5

DOI: 10.31857/S0028242125030052, **EDN:** LDDVPE

В настоящее время существует необходимость разработки одностадийных процессов и соответствующих многофункциональных катализитических систем для получения продуктов нефтехимического синтеза (C₂₊-углеводородов и оксигенатов) на основе оксидов углерода. Одними из востребованных продуктов являются низшие олефины, широко применяемые для получения полимеров, пластиков и волокон, используемых для изготовления электронных устройств и транспортных средств. По прогнозам, мировой рынок производства низших олефинов достигнет 329,3 млрд долларов США к 2028 г. [1].

Олефины из СО и Н₂ получают либо синтезом Фишера–Тропша (FT), либо через промежуточную стадию синтеза метанола или диметилового эфира (ДМЭ). Получение углеводородов синтезом Фишера–Тропша выглядит привлекательным, однако в условиях данного процесса образуется широкий спектр

углеводородов с числом атомов углерода от C₁ до C₂₀₊ [2–5]. Основной недостаток синтеза FT – кинетические ограничения, касающиеся селективности по низшим олефинам, поскольку распределение продуктов соответствует распределению Андерсона–Шульца–Флори, а такой способ малопригоден для производства низших олефинов в силу невысокой селективности по целевым продуктам.

Низшие олефины также могут быть получены из синтез-газа через стадию образования оксигенатов с последующим их превращением в олефины. Институтом нефтехимического синтеза РАН запатентована двухстадийная технология производства низших олефинов (C₂=–C₄=) из синтез-газа через диметиловый эфир (ДМЭ) с получением конечного продукта на цеолитах типа ZSM-5 из чистого ДМЭ, выделяемого из многокомпонентной реакционной смеси, образовавшейся на первой стадии процесса [6–8]. Предлагаемая схема включает стадии очистки

ДМЭ, а также предусматривает рециркуляцию больших объемов непрореагированного синтез-газа [7].

Возможен вариант более эффективной технологии, с меньшим числом стадий, при котором получение низших олефинов из оксигенатов проводится без промежуточной стадии их выделения, а синтез-газ, неконвертированный на первой стадии, вовлекается в реакцию образования олефинов. При организации такой схемы можно увеличить глубину переработки синтез-газа за один проход и сократить потери углеродсодержащего сырья. Для реализации данного подхода необходимо разработать катализаторы, ведущие превращение синтез-газа в низшие олефины. Однако это сопряжено с рядом проблем, заключающихся в различии условий протекания реакций образования оксигенатов из синтез-газа и низших олефинов из оксигенатов. Первая из указанных реакций протекает при более низких температурах (250–300°C) и высоких давлениях 3–5 МПа, в то время как вторая реализуется при $T = 400\text{--}500^\circ\text{C}$ и давлении близкому к атмосферному.

Следует отметить, что наряду с оксигенатами образуется заметное количество CO₂, присутствие которого в исходной смеси может ускорять образование оксигенатов [9].

В настоящее время успешно разрабатываются комбинированные катализитические системы OX–ZEO (оксид–цеолит), которые сочетают в своем составе оксиды металлов (OX) для получения ДМЭ/метанола и цеолит (ZEO) для получения низших олефинов из образующихся оксигенатов [10–17].

В качестве оксидного компонента катализаторов конверсии синтез-газа в углеводороды применяют медьсодержащие катализаторы нескольких производителей, в том числе оксидный катализатор MegaMax-507 фирмы Clariant [12, 13], а также смешанные оксиды, активные в образовании оксигенатов ZnAl₂O₄ [16, 17] и ZnO–ZrO₂ [11, 12]. В работе [12] сообщается, что наиболее высокую активность в образовании олефинов C₂–C₄ проявил катализатор с молярным отношением Zr/Zn = 2 : 1.

В качестве цеолитной составляющей используют молекулярные сита со структурой СНА (SAPO-34 [10, 12, 14, 17] и SSZ-13 [11]), морде-

нит [16], цеолиты типа ZSM-5 [18, 19]. Следует отметить, что комбинированные OX–ZEO системы на основе вышеупомянутых оксидов и цеолитов используют при температурах 350–450°C и давлении 1–3 МПа.

В данной работе представлены результаты одностадийного синтеза низших олефинов из CO и H₂ в присутствии комбинированного катализатора, состоящего из оксидного катализатора (OX) и цеолита HZSM-5, модифицированного Mg (ZEO) [7]. Цель работы – изучение эффективности комбинированного катализатора в условиях, благоприятных для образования олефинов ($T = 320^\circ\text{C}$ и $P = 0,1$ МПа) в зависимости от соотношения компонентов катализатора и природы оксидной составляющей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В данной работе в качестве оксидных составляющих комбинированных катализаторов использовали MegaMax-507/Al₂O₃ (MMA), алюмоцинковую шпинель ZnAlO_x и бинарный оксид ZnO–ZrO₂, выбор которых обусловлен их активностью в реакциях получения оксигенатов из CO и H₂.

Катализатор MMA получали путем таблетирования физической смеси, состоящей из порошков оксидного катализатора MegaMax-507 и оксида алюминия в соотношении 1 : 2, мас. MegaMax-507 (артикул 26842627815, Clariant, Великобритания) содержит следующие компоненты в расчете на прокаленное вещество, мас.%: CuO – 59–63, ZnO – 30–33, Al₂O₃ – 6–8. Промышленный оксид алюминия (ТУ 2163-015-44912618-2003, ЗАО «Промышленные катализаторы», Рязань, Россия) используется в качестве дегидратирующего компонента [20]. Полученные таблетки катализатора MMA измельчали и отделяли при помоши сит фракцию 2–3 мм, загружаемую в реактор.

Алюмоцинковую шпинель ZnAlO_x (Zn : Al = 1 : 1) получали методом соосаждения в соответствии с методикой, представленной в [21]. Полученный оксидный порошок после прокаливания таблетировали и далее фракционировали (2–3 мм). Содержание ZnO и Al₂O₃ в оксиде ZnAlO_x составляло 60 и 40 мас.% соответственно.

Бинарный оксид $ZnO-ZrO_2$ получали методом пропитки оксида циркония раствором азотнокислого цинка с последующей сушкой при 100°C и прокаливанием при 500°C в течение 4 ч [22]. Полученный порошок бинарного оксида таблетировали и фракционировали (2–3 мм). Содержание ZnO и ZrO_2 в готовом катализаторе составляет 12 и 88 мас.% соответственно.

В качестве цеолитной составляющей использовали катализатор $Mg/HZSM-5$, являющийся наиболее эффективным катализатором конверсии ДМЭ в низшие олефины. Цеолитный катализатор получали на основе цеолита ЦВМ с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 32$, который представлял собой отечественный аналог цеолита типа ZSM-5 (производство ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза») в аммонийной форме. Водородную форму (HZSM-5) получали прокаливанием порошка цеолита NH_4ZSM-5 при 500°C в течение 4 ч на воздухе. Модифицирование цеолита магнием осуществляли методом безостаточной пропитки водным раствором нитрата соответствующего металла при комнатной температуре с последующей сушкой и прокаливанием при 500°C в течение 4 ч. Содержание Mg в готовом катализаторе – 1,0 мас.%.

Комбинированные катализаторы готовили путем физического смешения гранул оксидного и цеолитного компонентов в массовых соотношениях 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2.

Характеристика катализаторов

Содержание оксидов металлов в исследуемых образцах определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием спектрометра Thermo ARL Perform'x Sequential XFR, Thermo Fisher Scientific. В качестве источника излучения (рабочее напряжение 30–60 кВ) применяли рентгеновскую трубку с родиевым анодом. Перед проведением анализа образцы прессовали в форму таблеток.

Характеристики структуры определяли методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием дифрактометра Rotaflex RU-200 (Rigaku, Япония) с вращающимся медным анодом. Условия измерения составляли 40 кВ/40 мА; диапазон регистрации $10 < 2\theta < 80$. Соответствие экспериментальных пиков обнаруженным фазам

осуществляли с помощью базы данных ICDD PDF-2.¹

Рентгеновские дифракционные картины трех оксидных составляющих комбинированного катализатора представлены на рис. 1а, 1б, 1в. На дифрактограмме образца MMA (рис. 1а) четко видны два пика при $35,5$ и $38,7^\circ$, а рефлексы при $53,5$, $58,3$, $61,5$ и 75° имеют меньшую интенсивность. Все они характерны для CuO . Дифракционная картина ZnO показывает пик при $36,2^\circ$, который перекрывается с пиком CuO при $35,5^\circ$. Другие пики меньшей интенсивности при $31,8$, $46,2$, $56,6$ и $62,8^\circ$ плохо выражены из-за большой дисперсии кристаллической структуры. $\gamma-Al_2O_3$ имеет характерные пики при $46,2$, $67,3$, $85,3^\circ$.

На дифрактограмме образца $ZnAlO_x$ (рис. 1б) выявлены пики, относящиеся к шпинели Al_2ZnO_4 – $30,5$, $36,4$, $55,3$, $59,2$, $64,3$, $73,6$, $78,3^\circ$. Дифракционная картина ZnO показывает пики при $31,8$, $36,2$, $46,2$, $56,6$ и $62,8^\circ$, а также пики меньшей интенсивности.

На дифракционной картине образца $ZnO-ZrO_2$ (рис. 1в) обнаружен характерный рефлекс при $36,2^\circ$, соответствующий фазе ZnO , остальные отражения составляют дифракционную картину ZrO_2 , в которой присутствуют характерные пики при $28,1$, $31,3$, $34,4$ и 50° .

Текстурные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе BELSORP Mini-X (MicrotracBEL, Япония) при 77 К. Общую удельную площадь поверхности измеряли методом Брунауэра–Эмметта–Теллера (BET) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,2$, общий объем пор – при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,99$, распределение мезопор по размерам, площадь и объем мезопор – по десорбционной кривой методом Барретта–Джойнера–Халенды (BJH), распределение микропор по размерам – по адсорбционной кривой методом MP, а определение площади внешней поверхности – по адсорбционной кривой методом t -plot.

Кислотные характеристики образцов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3) на приборе УСГА-101

¹<https://www.icdd.com/pdf-2/> (дата обращения: 19.05.2025)

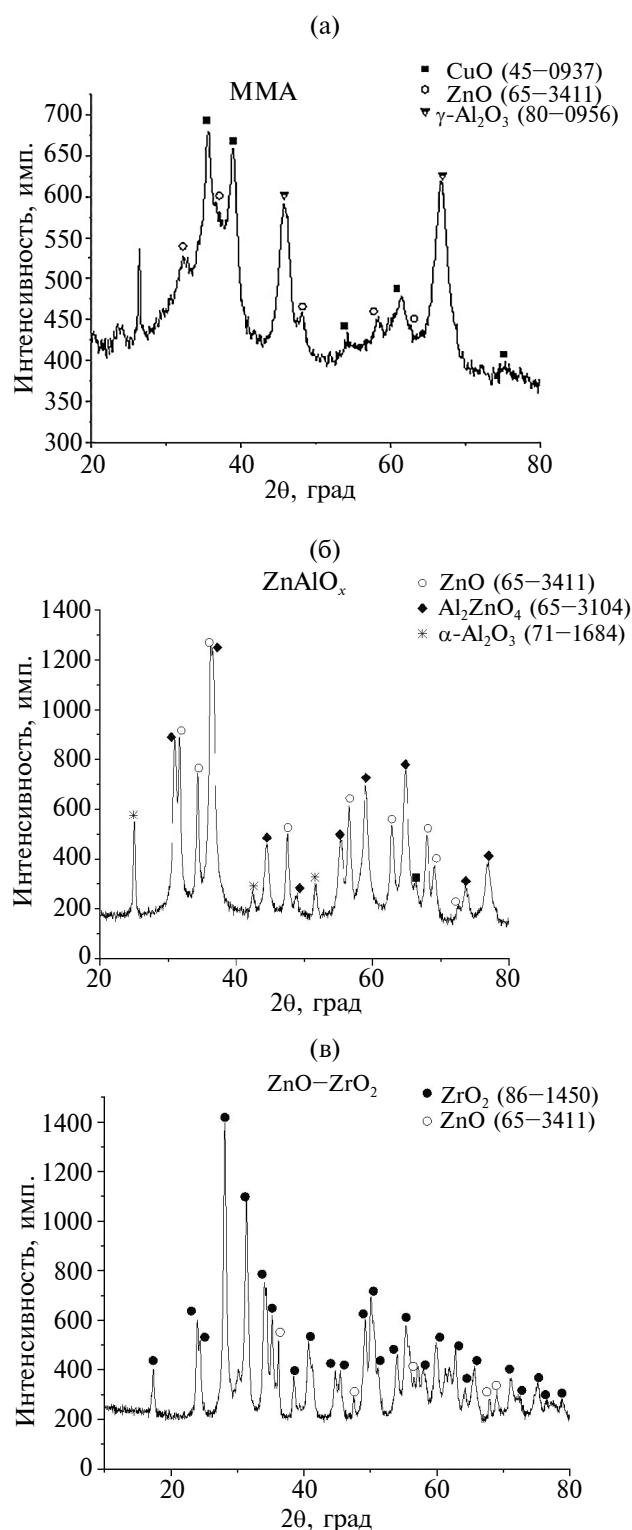


Рис. 1. Дифрактограммы оксидных составляющих комбинированных катализаторов: (а) — MMA, (б) — ZnAlO_x, (в) — ZnO—ZrO₂.

производства компании «УНИСИТ». Навеску образца (0,5 г) помещали в кварцевый реактор и прокаливали в токе газа-носителя (He) в течение 1 ч при температуре 600°C. Скорость газа-носителя — 0,7 мл/с. Прокаливание проводили для удаления с поверхности образца адсорбированных паров воды и других примесей. После охлаждения до 100°C проводили адсорбцию аммиака до полного насыщения образца, о котором судили по достижении исходной концентрации аммиака в выходящем газе. Затем для удаления слабосвязанного аммиака (физическая адсорбция) образец продували гелием при данной температуре в течение 1 ч, после чего образец охлаждали до комнатной температуры и включали программированный нагрев печи со скоростью 10 град/мин до 600°C, скорость гелия 0,7 мл/с. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующемся в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Проведение катализитического эксперимента

Экспериментальные исследования по превращению оксидов углерода в низшие олефины осуществляли на установке проточного типа ($D_{\text{реактора}} = 16$ мм) со стационарным слоем катализатора. В изотермическую зону реактора загружали катализатор (размер зерна 2–3 мм) массой 3 г (оксидный или цеолитный, или комбинированный с различным массовым соотношением оксидной и цеолитной составляющих), разбавленный кварцем в соотношении 1 : 2, об. Реакцию проводили при температуре 320°C, давлении 0,1 МПа, объемной скорости подачи сырья 20,5 л/ч. В качестве сырья использовали смеси следующего состава: синтез-газ, содержащий 43 об.% CO + 53 об.% H₂, а также смесь 40 об.% CO + 15 об.% CO₂ + 45 об.% H₂.

Регулирование расхода реакционных смесей, подаваемых на установку, осуществляли с помощью регулятора расхода газа Bronkhorst F-232M-RAD-33-V (Нидерланды). Температуру в реакторе контролировали при помощи автоматизированных измерителей-регуляторов температуры ОВЕН TPM-210 (Россия). Расход газообразных продуктов определяли на выходе из реактора с помощью газовых часов Shinagawa DC-1C-M (Япония). В ходе эксперимента жидкие продукты собирали в приемники, после чего

регистрировали массу и объем жидкой фазы и выполняли анализ.

Смеси газообразных и жидкых органических продуктов анализировали на колонке капиллярного типа Poraplot Q (фаза – сополимер стирола и дивинилбензола, длина колонки 25 м, диаметр колонки 0,53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 10 мкм) в режиме программируенного подъема температуры от 50 до 180°C, газ-носитель – аргон (расход 30 мл/мин). Идентификацию компонентов осуществляли на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Анализ содержания неорганических газов проводили с использованием колонки с активированным углем СКТ-3 и детектора по теплопроводности для идентификации компонентов.

Обрабатывали хроматографические пики с помощью компьютерной программы NetChromWin.

Показатели процесса определяли на основе материального баланса.

Конверсию CO (X) рассчитывали по формуле (1):

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100, \%, \quad (1)$$

где m_0 и m – масса CO на входе и выходе из реактора соответственно, г.

Селективность образования продуктов (S) рассчитывали по формуле (2):

$$S = \frac{m_1}{m_{\text{сумм}}} \times 100, \text{ мас.\%}, \quad (2)$$

где m_1 , $m_{\text{сумм}}$ – масса продукта и масса всех образовавшихся продуктов соответственно, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важные характеристики катализаторов – их кислотные и текстурные свойства, а также фазовый состав. Соответствующие характеристики компонентов комбинированных катализаторов, использованных в работе, приведены ниже.

Текстурные характеристики определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, представленным на рис. 2.

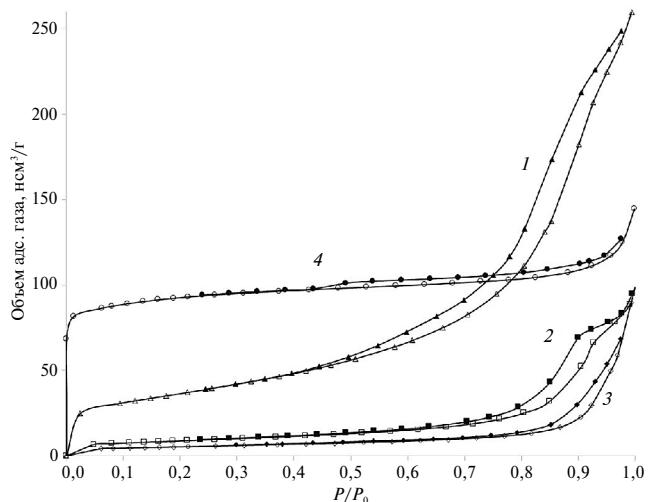


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для компонентов комбинированных катализаторов: 1 – MMA, 2 – ZnAlO_x, 3 – ZnO–ZrO₂, 4 – Mg/HZSM-5.

Согласно классификации IUPAC, изотерма цеолитного образца Mg/HZSM-5 является изотермой I типа, указывающей на то, что практически вся поверхность катализатора обусловлена наличием микропор. Наличие небольшой петли гистерезиса типа H4 свидетельствует о присутствии небольшого количества мезопор.

Изотерма компонента MMA относится к типу II, который указывает на сильное взаимодействие поверхности адсорбата с адсорбентом, а наличие петли гистерезиса типа H3 свидетельствует о наличии мезопор в значительном количестве. Доля микропор в данном образце крайне мала. Изотермы оксидных компонентов ZnAlO_x и ZnO–ZrO₂ представляют собой изотермы III типа, характерные для мезопористых материалов, в которых энергия взаимодействия между молекулами адсорбата превышает таковую между молекулами адсорбата и адсорбента. Обе изотермы имеют четко выраженные петли гистерезиса типа H3, свидетельствующие о преобладании мезопор [23]. В табл. 1 приведены текстурные характеристики материалов.

Из табл. 1 видно, что среди оксидных компонентов наибольшей площадью поверхности (131 м²/г) и общим объемом пор (0,395 см³/г) обладает катализатор MMA, характеризующийся развитой системой мезопор; при этом наибольший средний диаметр пор (27,7 нм) имеет бинарный оксид ZnO–ZrO₂.

Таблица 1. Текстурные характеристики компонентов комбинированного катализатора

Катализатор	Площадь пор, м ² /г				Объем пор, см ³ /г			Средний <i>D</i> _{пор} , нм
	<i>S</i> _{BET}	<i>S</i> _{мезо}	<i>S</i> _{микро}	<i>S</i> _{внеш}	<i>V</i> _{общ}	<i>V</i> _{мезо}	<i>V</i> _{микро}	
Оксидная составляющая								
MMA	131	37	85	9	0,395	0,163	0,232	12,1
ZnAlO _x	32	18	10	4	0,136	0,089	0,047	15,8
ZnO–ZrO ₂	19	10	8	1	0,132	0,055	0,077	27,7
Цеолитная составляющая								
Mg/HZSM-5	353	33	312	7	0,210	0,086	0,124	2,4

Таблица 2. Кислотные характеристики компонентов комбинированных катализаторов

Катализатор	Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г			Соотношение I/II
	I (<350°C)	II (>350°C)	Всего	
Оксидная составляющая				
MMA	335	150	485	2,2
ZnAlO _x	144	39	183	3,7
ZnO–ZrO ₂	166	54	220	3,1
Цеолитная составляющая				
Mg/HZSM-5	715	375	1090	1,9

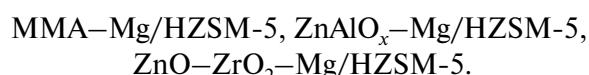
Кислотные характеристики изучали методом ТПД аммиака. Для удобства обсуждения экспериментальных данных центры, с которых аммиак десорбируется до 350°C, относят к средним (I), а выше 350°C – к сильным кислотным центрам (II) (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что среди оксидных катализаторов MMA характеризуется наиболее высокой общей кислотностью и обладает наибольшим содержанием как центров I типа (средней силы), так и центров II типа (сильных). Однако на катализаторах ZnAlO_x и ZnO–ZrO₂ обнаружено более благоприятное для целевой реакции соотношение кислотных центров указанных типов, поскольку в исследуемых условиях (*T* = 320°C) на высокотемпературных центрах II типа, вероятно, будет иметь место прочная (необратимая) адсорбция продуктов реакции.

Важный параметр эффективности комбинированных катализаторов – массовое соотношение оксидной и цеолитной составляющих. Для определения оптимального соотношения ука-

занных компонентов использовали катализатор синтеза оксигенатов из синтез-газа – MMA и катализатор синтеза олефинов из ДМЭ – Mg/HZSM-5.

Одностадийный синтез низших олефинов из CO и H₂ осуществляли в присутствии комбинированных катализаторов в следующих сочетаниях:



Результаты конверсии синтез-газа в низшие олефины на комбинированном катализаторе приведены в табл. 3.

Как видно из данных, представленных в табл. 3, сочетание MMA с Mg/HZSM-5 приводит к снижению конверсии CO при соотношениях 1 : 2 и 1 : 1, за исключением соотношения MMA–Mg/HZSM-5 = 2 : 1, в случае которого конверсия CO составляет 6,5%. Следует отметить, что для всех приведенных в таблице катализаторов реакция идет в основном с образованием ме-

Таблица 3. Конверсия CO + H₂ в низшие олефины на комбинированном катализаторе MMA–Mg/HZSM-5

Катализатор	X_{CO} , %	Селективность, мас.%					
		CH ₄	C ₂₌	C ₃₌	$\Sigma C_{4=}$	$\Sigma C_2 - C_{4=}$	алканы C ₂₊
MMA	7,5	52,8	12,8	10,4	3,3	26,5	20,7
Mg/HZSM-5	<2	60,5	15,2	9,7	4,3	29,2	10,5
MMA–Mg/HZSM-5 (1 : 2)	<3	69,2	9,6	6,3	3,9	19,8	11,0
MMA–Mg/HZSM-5 (1 : 1)	<3	70,1	9,4	6,5	4,3	20,2	9,7
MMA–Mg/HZSM-5 (2 : 1)	6,5	59,4	14,6	10,7	6,0	31,3	9,3

Условия: $T = 320^{\circ}C$, $P = 0,1$ МПа, $V_{\text{смеси}} = 20,5$ л/ч. Сыре: CO + H₂ (1 : 1). Данные приведены через 4 ч.

тана (более 50 мас.%). С увеличением содержания оксидного компонента наблюдается повышение не только конверсии CO, но и селективности по низшим олефинам. Наблюданную тенденцию можно объяснить тем, что с увеличением количества оксидной составляющей в составе комбинированного катализатора усиливается образование оксигенатов. Дальнейшие исследования были проведены в присутствии комбинированных катализаторов с соотношением OX : ZEO = 2 : 1.

На комбинированном катализаторе MMA–Mg/HZSM-5 реакция получения олефинов из CO и H₂ протекает через промежуточное образование метанола и/или ДМЭ, причем превращение синтез-газа в оксигенаты является

лимитирующей стадией, ускорение которой, как отмечено выше, можно ожидать при наличии CO₂ в исходной смеси.

Для проверки предположения, сформулированного в работе [9], о роли CO₂ в образовании оксигенатов был проведен эксперимент с добавлением 15 об.% CO₂ в исходную газовую смесь. Количество CO₂ подбирали таким образом, чтобы соблюсти соотношения CO : H₂ = 1 : 1 и CO₂ : H₂ = 1 : 3, которые являются наиболее подходящими для получения оксигенатов. Однако введение в синтез-газ диоксида углерода оказалось неблагоприятным для протекания целевой реакции: селективность по низшим олефинам снизилась почти на 10 мас.% преимущественно за счет роста содержания метана и алканов C₂₊ в продуктах реакции (рис. 3).

Негативный эффект добавления CO₂, скорее всего, связан с условиями ($P = 0,1$ МПа), выбранными для получения низших олефинов на комбинированном катализаторе, в то время как в работе [9] использовали результаты экспериментов по синтезу оксигенатов в присутствии CO₂, полученных при давлении 0,5–1 МПа.

Существенное влияние на конверсию CO и распределение продуктов реакции оказывает химический состав оксидного компонента комбинированного катализатора (табл. 2).

В качестве оксидных составляющих были испытаны MMA, ZnAlO_x, а также ZnO–ZrO₂, эффективные в процессах получения оксигенатов из синтез-газа.

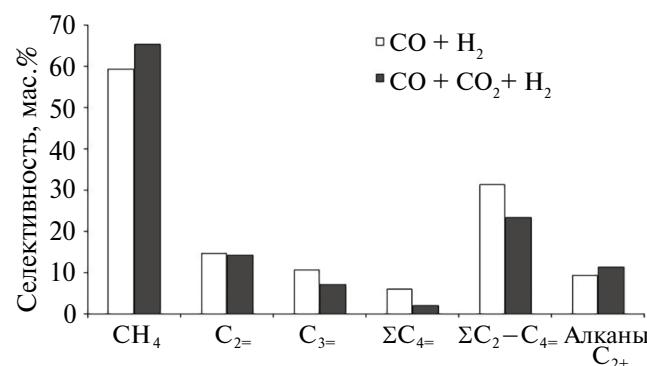


Рис. 3. Влияние реакционной смеси на состав продуктов в присутствии катализатора MMA–Mg/HZSM-5 (2 : 1). Условия: $T = 320^{\circ}C$, $P = 0,1$ МПа, $V_{\text{смеси}} = 20,5$ л/ч. Сыре: CO + H₂ (1 : 1). Данные приведены через 4 ч.

Таблица 4. Влияние состава оксидной составляющей (OX) на каталитические свойства комбинированной каталитической системы в реакции получения низших олефинов из синтез-газа

Катализатор	$X_{CO}, \%$	Селективность по УВ, мас.%						Уд. производительность по $\Sigma C_2 - C_{4=}$, ммоль/г ч ⁻¹
		CH ₄	C ₂₌	C ₃₌	$\Sigma C_{4=}$	$\Sigma C_2 - C_{4=}$	алканы C ₂₊	
MMA–Mg/HZSM-5	6,5	59,4	14,6	10,7	6,0	31,3	9,3	0,18
ZnAlO _x –Mg/HZSM-5	8,0	49,5	14,8	11,6	6,4	32,8	17,7	0,22
ZnO–ZrO ₂ –Mg/HZSM-5	13,7	43,6	15,7	19,7	9,7	45,1	11,3	0,50

Условия: $T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$, $V_{\text{смеси}} = 20,5 \text{ л/ч}$, $m_{\text{кат}} = 3 \text{ г}$. Сырье: CO + H₂ (1 : 1). Данные приведены через 4 ч. Соотношение компонентов комбинированных катализаторов OX : ZEO = 2 : 1.

Замена MMA на ZnAlO_x в комбинированном катализаторе приводит к небольшому увеличению конверсии CO с 6,5 до 8,0%, содержание C₂–C₄ олефинов в продуктах реакции не изменяется, а количество алканов C₂₊ увеличивается на 8,4% (табл. 4). При использовании бинарного оксида ZnO–ZrO₂ превращение синтез-газа протекает с конверсией CO 13,7%, что является наибольшей среди выбранных каталитических систем и превосходит конверсию CO, равную 9,5% для катализатора с аналогичным оксидным компонентом Zn–Zr (1 : 2), описанного в [12].

Различия в показателях, вероятно, связаны с большей долей диоксида циркония (7 : 1 в настоящей работе против 3 : 1 и 6 : 1 в [12]), который является дегидратирующим компонентом и способствует превращению метанола в ДМЭ, образование олефинов из которого требует более низкой температуры ($T = 320^\circ\text{C}$ против 400°C в [12]).

В присутствии ZnO–ZrO₂–Mg/HZSM-5 селективность образования низших олефинов существенно возрастает и составляет 45,1 мас.%; при этом содержание метана на 10–15 мас.% ниже, чем на ZnAlO_x–Mg/HZSM-5 и MMA–Mg/HZSM-5 соответственно.

Наблюдаемая тенденция в поведении исследуемых оксидов, вероятно, определяется их кислотными и текстурными характеристиками (табл. 1, 2).

Приведенные в табл. 2 кислотные характеристики не могут объяснить то, что наиболее активным оксидным компонентом комбинированного катализатора синтеза низших олефинов из CO и H₂ является бинарный оксид ZnO–ZrO₂,

общая кислотность и доля центров I типа в котором характеризуются средними значениями для исследованных в работе образцов.

Как обнаружено выше, при сопоставлении текстурных свойств исследованных оксидных компонентов (табл. 1), ZnO–ZrO₂ имеет наибольший средний диаметр пор (27,7 нм), почти вдвое превышающий соответствующие характеристики для MMA (12,1 нм) и алюмоцинковой шпинели (15,8 нм), что обеспечивает большую доступность активных центров для молекул реагентов и благоприятствует десорбции продуктов из пор катализатора.

Таким образом, наиболее оптимальной оксидной составляющей для создания комбинированного катализатора получения низших олефинов из CO и H₂ является бинарный оксид ZnO–ZrO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найдено, что оптимальное массовое соотношение оксидного и цеолитного компонентов комбинированной каталитической системы составляет 2 : 1. Введение преобладающего количества оксидного компонента необходимо для ускорения синтеза оксигенатов (лимитирующей стадии) в неблагоприятных для них условиях ($T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$), которые оптимальны для получения низших олефинов из оксигенатов.

Установлено, что показатели процесса значительно зависят от химического состава оксидной составляющей. Активность упомянутых компонентов возрастает в ряду: MegaMax-507/Al₂O₃ < ZnAlO_x < ZnO–ZrO₂.

Использование бинарного оксида $ZnO-ZrO_2$ в составе комбинированного катализатора позволяет достигать конверсии CO 13,7% ($T = 320^\circ\text{C}$, $P = 0,1 \text{ МПа}$, CO : H₂ = 1 : 1 об., $V_{\text{газа}} = 6,8 \text{ л}/\text{ч}\cdot\text{г}_{\text{кат}}$), что в 1,5 раза превосходит аналогичный показатель катализатора, предложенного в [12] ($T = 400^\circ\text{C}$, $P = 1,0 \text{ МПа}$, CO : H₂ = 1 : 2 об., $V_{\text{газа}} = 3,6 \text{ л}/\text{ч}\cdot\text{г}_{\text{кат}}$). Такого результата удалось достичь за счет увеличения доли диоксида циркония в 4 раза, что обусловливает образование ДМЭ, превращающегося в олефины при более низкой температуре ($T = 320^\circ\text{C}$ против 400°C в вышеупомянутой работе).

Комбинированный катализатор $ZnO-ZrO_2-Mg/HZSM-5$ можно рассматривать как основу для разработки каталитических OX-ZEO-систем, которые станут эффективными для одностадийных процессов переработки синтез-газа в низшие олефины.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Колесникова Екатерина Евгеньевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8762-8025>

Яшина Ольга Владимировна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1521-3901>

Панин Александр Алексеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-3445>

Колесниченко Наталья Васильевна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chernyak S., Corda M., Dath J., Ordovsky V., Khodakov A. Light olefin synthesis from a diversity of renewable and fossil feedstocks: state-of-the-art and outlook // Chem. Soc. Rev. 2022, № 51. P. 7994–8044. <https://doi.org/10.1039/D1CS01036K>
- Крылова А.Ю. Продукты синтеза Фишера–Тропша (обзор) // Химия твердого топлива. 2014. № 1. С. 23–36. <https://doi.org/10.7868/S0023117714010046>
- Cheng Y., Lin J., Wu T., Wang H., Xie S., Pei Y., Yan Sh., Qiao M., Zong B. Mg and K dual-decorated Fe-on-reduced graphene oxide for selective catalyzing CO hydrogenation to light olefins with mitigated CO₂ emission and enhanced activity // Appl. Catal. B Env. 2017. V. 204. P. 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.058>
- Kulikova M. The new Fischer–Tropsch process over ultrafine catalysts // Catalysis Today. 2020. V. 348. P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.036>
- Oschatz M., Krans N., Xie J., de Jong K.P. Systematic variation of the sodium/sulfur promoter content on carbon-supported iron catalysts for the Fischer–Tropsch to olefins reaction // J. Energy Chem. 2016. V. 25. P. 985–993. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.10.011>
- Батова Т.И., Колесникова Е.Е., Колесниченко Н.В., Кузьмина Н.И., Хаджиев С.Н., Хиврич Е.Н., Широбокова Г.Н. Катализатор и способ синтеза олефинов из диметилового эфира в его присутствии. Патент РФ № 2518091. 2014.
- Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Кулумбеков Р.В. Катализатор и способ получения олефинов из диметилового эфира в его присутствии. Патент RU № 24451582012. 2011.
- Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Костюкович Ю.Ю. Способ получения диметилового эфира методом одностадийного синтеза и его выделения. Патент RU № 2528409 С1. 2013.
- Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа // Росс. хим. журн. 2003. Т. XLVII, № 6. С. 53–61.
- Мусич П.Г., Косова Н.И., Абраменкова М.А., Шиляева Л.П., Курина Л.Н., Курзина И.А., Восьмериков А.В. Цеолитные катализаторы в реакции получения диметилового эфира из CO и H₂ // Вестник Томского гос. ун-та. Химия. 2015. № 2. С. 59–68. <https://doi.org/10.17223/24135542/2/6>
- Liu X., Zhou W., Yang Y., Cheng K., Kang J., Zhang L., Zhang G., Min X., Zhang Q., Wang Y. Design of efficient bifunctional catalysts for direct conversion of

- syngas into lower olefins *via* methanol/dimethyl ether intermediates // Chem. Sci. 2018. V. 9. P. 4708–4718. <https://doi.org/10.1039/C8SC01597J>
12. *Cheng K., Gu B., Liu X., Kang J., Zhang Q., Wang Y.* Direct and highly selective conversion of synthesis gas into lower olefins: design of a bifunctional catalyst combining methanol synthesis and carbon–carbon coupling // Ang. Chem. 2016. V. 128, № 15. P. 4803–4806.
<https://doi.org/10.1002/ange.201601208>
13. *Кипнис М.А., Белостоцкий И.А., Волнина Э.А., Лин Г.И.* Синтез оксигенатов из синтез-газа на CuO/ZnO/Al₂O₃-катализаторе: роль дегидратирующего компонента // Катализ в промышленности. 2018, № 5. С. 12–18.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-5-12-18>
EDN: XYUQJF
[Kipnis M.A., Belostotskii I.A., Volnina E.A., Lin G.I. Synthesis of oxygenates from syngas on the CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst: the role of the dehydrating component // Catalysis in Industry. 2019. V. 11, № 1. P. 53–58.
[https://doi.org/10.1134/S2070050419010070\]](https://doi.org/10.1134/S2070050419010070)
14. *Mao L., Zheng H., Xiao D., Ren Yu., Ran L., Tang J.* Efficient syngas-to-olefins conversion via kaolin modified SAPO-34 catalyst // Catal. Lett. 2024. V. 154. P. 664–673.
<https://doi.org/10.1007/s10562-023-04336-9>
15. *Pan X., Jiao F., Miao D., Bao X.* Oxide-zeolite-based composite catalyst concept that enable syngas chemistry beyond Fisher–Tropsch synthesis // Chem. Rev. 2021. V. 121. P. 6588–6609.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01012>
16. *Zhou W., Kang J., Cheng K., He S., Shi J., Zhou C., Zhang Q., Chen J., Peng L., Chen M., Wang Y.* Direct conversion of syngas into methyl acetate, ethanol, and ethylene by relay catalysis via the intermediate dimethyl ether // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57, № 37. P. 12012–12016.
<https://doi.org/10.1002/anie.201807113>
17. *Ni Y., Liu Y., Chen Z., Yang M., Liu H., He Y., Fu Y., Zhu W., Liu Z.* Realizing and recognizing syngas-to-olefines reaction via dual-bed catalyst // ACS Catal. 2019. V. 9, № 2. P. 1026–1032.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04794>
18. *Li W., Wang K., Zhan G., Huang J., Li Q.* Realizing and recognizing syngas-to-olefins reaction via a dual-bed catalyst // ACS Sustainable Chem. Eng. 2021. V. 9, № 18. P. 6446–6458.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01384>
19. *Matieva Z.M., Kolesnichenko N.V., Snatenkova Yu.M., Panin A.A., Maximov A.L.* Direct synthesis of liquid hydrocarbons from CO₂ over CuZnAl/Zn-HZSM-5 combined catalyst in a single reactor // J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2023. V. 147. ID 104929.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104929>
20. *Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В.* Синтез диметилового эфира из синтез-газа на катализаторе Мегамакс 507/γ-Al₂O₃ // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17, № 6. С. 442–449.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-442-449>
[Kipnis M.A., Samokhin P.V., Belostotskii I.A., Turkova T.V. Synthesis of dimethyl ether from synthesis gas over the megamax 507/γ-Al₂O₃ catalyst // Catal. Ind. 2018. V. 10, № 2. P. 97–104.
[https://doi.org/10.1134/S2070050418020095\]](https://doi.org/10.1134/S2070050418020095)
21. *Ni Y., Chen Z., Fu Y., Liu Y., Zhu W., Liu Z.* Selective conversion of CO₂ and H₂ into aromatics // Nature Commun. 2018. V. 9. ID 3457.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-05880-4>
22. *Zhou C., Shi J., Zhou W., Cheng K., Zhang Q., Kang J., Wang Y.* Highly active ZnO–ZrO₂ aerogels integrated with H-ZSM-5 for aromatics synthesis from carbon dioxide // ACS Catal. 2020. V. 10, № 1. P. 302–310.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04309>
23. *Sing K., Williams R.* Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials // Adsorption Science and Technology. 2004. V. 22, № 10. P. 773–782.
<https://doi.org/10.1260/0263617053499032>

УДК 547.426.1, 547.422, 544.473

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *in situ* СФОРМИРОВАННОГО ДИСПЕРСНОГО Cu–ZnO-КАТАЛИЗАТОРА С ПРОМЫШЛЕННЫМИ АНАЛОГАМИ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛИЦЕРИНА

©2025 г. Ю. И. Порукова^{1,*}, В. О. Самойлов¹, И. В. Шаманаев²,
Г. С. Дмитриев¹, А. Л. Максимов¹

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

²Институт катализа им. Г. К. Борескова ИК СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

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

Поступила в редакцию 11 декабря 2024 г.

После доработки 12 мая 2025 г.

Принята к публикации 02 июля 2025 г.

Исследованы шесть медьсодержащих промышленных катализаторов гидрогенолиза глицерина (ГЛ) с получением пропиленгликоля (ПГ) зарубежного и отечественного производства (К1–К6), а также *in situ* Cu–ZnO-катализатор в следующих условиях: $T = 200, 220$ и 240°C с добавкой и без добавки KOH. Основной продукт реакции – ПГ, побочные – этиленгликоль ЭГ и молочная кислота/лактат калия (МК). Наибольшей активностью среди всех исследованных катализаторов в интервале температур 200, 220 и 240°C обладает катализатор, полученный *in situ*. При повышении температуры с 200 до 240°C конверсия глицерина ($X_{\text{ГЛ}}$) для *in situ* катализатора Cu–ZnO выросла в 3 раза (с 11,2 до 30,2%). Продемонстрировано, что введение 5,3 мас.% Mn в состав катализатора Cu–Al₂O₃ повышает $X_{\text{ГЛ}}$ почти в 2 раза в интервале $T = 200$ – 240°C . Определена связь активности изученных катализаторов с предполагаемым составом: $X_{\text{ГЛ}}$ увеличивалась в ряду Cu–Cr₂O₃ < Cu–Al₂O₃ < Cu–ZnO. Установлено, что наличие в фазовом составе Cu(0) необходимо для успешного протекания гидрогенолиза ГЛ¹.

Ключевые слова: глицерин, пропандиол-1,2, гидрогенолиз, медьсодержащие катализаторы, Cu–ZnO-катализатор, ненанесенный катализатор

DOI: 10.31857/S0028242125030062, **EDN:** LDIGFY

Пропандиол-1,2 (пропиленгиколь, ПГ) – химическое соединение, применяемое для изготовления антифризов, охлаждающих и противообледенительных жидкостей, смол и пластификаторов. ПГ высокой степени чистоты (марка А) используют в косметической, фармацевтической и пищевой промышленности, например в качестве растворителя и влагоудерживающего компонента. Собственное производство в РФ – 1 тыс. т/год технического ПГ в г. Кемерово на заводе «Химпром», а также открытая в 2023 г. производственная линия ПГ на заводе «Нижнекамскнефтехим» с годовым выпуском ПГ марки А – 8 тыс. т/год² не могут обеспечить потребность ПГ в РФ, равную 40 тыс. т/год.

Вместе с тем производство ПГ на указанных заводах предполагает его получение из оксида пропилена, являющимся дефицитным в нашей стране, так как он – важное сырье для производства широкого спектра соединений: простых полиэфиров, ПАВ и полиолов.

¹Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242125030062

²На нижнекамском предприятии СИБУРа освоен выпуск пропиленгликоля марки А с низким содержанием примесей. URL: https://magazine.sibur.ru/publication/news-na-nizhnekamskom-predpriyatiu-sibura-osvoen-vypusk-propilenglikolya-marki-a-s-nizkim-soderzhaniem-pr?phrase_id=3155597 (дата обращения: 01.12.2024).

Получать ПГ можно и по другой технологии – из глицерина. В настоящий момент существуют действующие заводы по получению ПГ из ГЛ в США (Dow Chemical; Archer-Daniels-Midlands), Бельгии (консорциум BASF и Oleon)³ и Китае (Global BioChem Technology Group). Более того, совсем недавно, в 2023 г., был открыт новый завод в Польше⁴. Реализация технологии получения ПГ из ГЛ в России теоретически возможна, так как существует собственное производство ГЛ в Московской области в поселке Софрино с заявленной мощностью дистиллированного продукта 42 т/год⁵.

В качестве катализаторов процесса гидрогенолиза ГЛ представляют интерес недорогие катализаторы на основе меди, которые в отличие от дорогих катализаторов на основе металлов платиновой группы, катализирующих разрыв C–C- и C–O-связей [1–3], очень селективны в гидрогенолизе C–O-связей [1, 4–17], а значит позволяют получать ПГ с высоким выходом. Среди медьсодержащих катализаторов наиболее исследованными катализаторами в гидрогенолизе ГЛ являются катализаторы состава Cu–ZnO [6–10], Cu–ZnO–Al₂O₃ [9, 18, 19], Cu/Al₂O₃ [4, 12–14, 20] и Cu–Cr₂O₃ [11, 15, 16]. Катализаторы Cu–ZnO и Cu–ZnO–Al₂O₃ широко востребованы в промышленности как катализаторы синтеза метанола, парового рифформинга метанола и реакции конверсии водяного газа. При этом наибольшей активностью среди упомянутых катализаторов обладают медь-цинковые катализаторы состава Cu–ZnO и Cu–ZnO–Al₂O₃. Например, при использовании катализатора состава Cu–Al₂O₃ при 220°C и $P(H_2) = 4,5$ МПа за 24 ч была достигнута конверсия ГЛ, равная 33% (селективность по ПГ = 90%) при массовом отношении катализатор/ГЛ, равном 16,6% [20], тогда как при использовании катализатора состава Cu–ZnO уже при 200°C, $P(H_2) = 5,0$ МПа и 7 ч конверсия соста-

вила 52% ($S_{ПГ} = 98\%$) при массовом отношении катализатор/ГЛ = 1,7% [9]. Катализатор Cu–Cr₂O₃, полученный в лабораторных условиях методом соосаждения, демонстрирует более чем удовлетворительную активность в гидрогенолизе ГЛ: при 220°C и $P(H_2) = 8,0$ МПа за 12 ч конверсия ГЛ составила 80% ($S_{ПГ} = 84\%$) при массовом отношении катализатор/ГЛ, равном 2,0% [11]. В то же время промышленный катализатор производителя Süd-Chemie менее активен: при 200°C и $P(H_2) = 1,38$ МПа близкие значения конверсии, равные 55% ($S_{ПГ} = 85\%$), наблюдались уже за 24 ч при массовой доле катализатора, равной 5% [15]. Однако, несмотря на то что катализаторы состава Cu–Cr₂O₃ достаточно хорошо изучены в реакции гидрогенолиза ГЛ, на сегодняшний день применение хрома нежелательно ввиду его повышенной токсичности.

Ранее авторами *in situ* был синтезирован катализатор Cu–ZnO непосредственно в реакционной среде, который продемонстрировал очень высокую активность в гидрогенолизе ГЛ ($TOF = 0,511 \text{ с}^{-1}$) [17]. Цель настоящего исследования – сравнение активности и селективности по ПГ ряда медьсодержащих промышленных катализаторов зарубежного и отечественного производства, а также катализатора, приготовленного в лабораторных условиях методом соосаждения, с катализатором, получаемым в ходе гидрогенолиза ГЛ. Получение катализатора *in situ* позволяет избежать процедуры синтеза гетерогенного катализатора и его последующей активации, более того – проводить процесс в сларти-реакторе, применимом для экзотермических реакций, к которым относится в том числе гидрогенолиз ГЛ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и катализаторы

Для проведения гидрогенолиза использовали глицерин (>99,3%, «Компонент-Реактив», Москва, Россия) и дистилированную воду. Для формирования катализатора *in situ* применяли водорастворимые прекурсоры: моногидрат ацетата меди(II) (98%, «Компонент-Реактив», Москва, Россия), дигидрат ацетата цинка(II) (>98%, «Реахим», Москва, Россия), гидроксид калия (98%, «Химмед», Москва, Россия).

Для калибровки продуктов реакции и глицерина методом газовой хроматографии с пла-

³ BASF and Oleon celebrate grand opening of propylene glycol production plant. URL: <https://www.chemeurope.com/en/news/138616/bASF-and-oleon-celebrate-grand-opening-of-propylene-glycol-production-plant.html> (дата обращения: 15.05.2024).

⁴ ORLEN Południe Plant Makes Propylene Glycol Production More Sustainable Based on BASF Technology. URL: <https://www.bASF.com/global/en/media/news-releases/2023/05/p-23-210.html> (дата обращения: 17.03.2024).

⁵ Производство глицерина в России. URL: <https://akrihim.ru/company/proizvodstvo/> (дата обращения: 01.12.2024).

менно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) использовали 1,2-пропандиол (>99%, Carl Roth, Карлсруэ, Германия), этиленгликоль (>99,5%, «Компонент-Реактив», Москва, Россия), D-молочную кислоту (95%, abcr, Карлсруэ, Германия) и внутренний стандарт 1,2-бутандиол (98%, abcr, Карлсруэ, Германия) после дериватизации в соответствующие trimетилсилиловые эфиры. Для дериватизации использовали trimетилсилилирующий реагент TMS-НТ (гексаметилдисилацан и trimетилхлорсилан в безводном пиридине; abcr, Карлсруэ, Германия). Для качественного определения продуктов реакции и глицерина методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) образцы разбавляли дихлорметаном (>98%, «Химмед», Москва, Россия).

Полученные *in situ* катализаторы отделяли от жидких продуктов центрифугированием, дважды промывали дистиллированной водой, затем дважды изопропиловым спиртом (>99%, «Компонент-Реактив», Москва, Россия), высушивали при комнатной температуре в токе сухого Ar (>98%) и хранили в инертной атмосфере Ar до проведения физико-химических анализов. Для гидрогенолиза использовали газообразный водород (марка А по ГОСТ 3022-80, МГПЗ, Москва, Россия).

Для проведения сравнительных каталитических тестов применяли медьсодержащие катализаторы K1–K6. K1 и K2 – промышленные катализаторы отечественного производства, K3 – катализатор, полученный в лабораторных условиях методом соосаждения, K4–K6 – катализаторы зарубежного производства. Перед использованием катализаторы K1–K6 измельчали в ступке до порошкообразного состояния и активировали в токе водорода (10 об.% H₂/Ar) в течение 6 ч при 300°C. В качестве катализатора сравнения был использован наиболее активный Cu-ZnO-катализатор, синтезированный *in situ* при 220°C [17]; при 200 и 240°C *in situ* Cu-ZnO-катализатор был получен в тех же условиях, что и при 220°C, за исключением температуры (мольное соотношение ГЛ/Cu = 400 и Zn/Cu = 3; KOH/(Cu + Zn) = 3, P(H₂) = 3,0 МПа, τ = 4 ч).

Катализатор K3 был приготовлен методом соосаждения. Рассчитанные количества Cu(NO₃)₂·3H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O и Zn(NO₃)₂·6H₂O растворяли в воде с получением 1,2 М раствора

солей. Далее при интенсивном перемешивании вносили стехиометрическое количество 20 мас.% раствора NaOH. Полученную суспензию при постоянном перемешивании выдерживали в течение 12 ч. Осадок гидроксидов металлов отделяли от раствора центрифугированием. Выделенный осадок трижды промывали водой. Далее осадок высушивали при 25°C в течение 24 ч, затем прогревали при 120°C в течение 4 ч и при 450°C в течение 2 ч.

Проведение каталитических тестов

Каталитические испытания проводили в реакторе периодического действия из нержавеющей стали, оснащенном манометром, термопарой, вкладышем из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и магнитной мешалкой при трех разных температурах – 200, 220 и 240°C. Внутренний объем реактора периодического действия составлял 50 см³. Прекурсорную смесь (или катализатор), воду (1,56 г), глицерин (5,05 г), гидроксид калия загружали в реактор периодического действия. Навески катализаторов K1–K6 были рассчитаны с учетом молярного соотношения ГЛ/Cu = 400. После загрузки реактор дважды продували водородом под давлением 3,0 МПа, а затем заполняли водородом до давления 3,0 МПа. Отчет времени синтеза – с момента включения перемешивания и электрической печи. Заданной температуры 200–240°C внутри реактора достигали в течение 30–40 мин. Скорость перемешивания устанавливали на уровне 700 об/мин (отсутствие диффузионных ограничений было продемонстрировано отдельными испытаниями). В конце эксперимента реактор быстро охлаждали на воздухе, затем давление осторожно сбрасывали. Каждый каталитический эксперимент проводили не менее трех раз. Углеродный баланс в каталитических испытаниях составлял 100 ± 5%. Образование газообразных продуктов было незначительным и, как следствие, они не были включены в дальнейшие расчеты.

Методы анализа

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС). Качественный состав жидких продуктов гидрогенолиза ГЛ изучали методом ГХ-МС на приборе ThermoFocus DSQ II (Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США) с капиллярной колонкой Varian VF-5 ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Газ-носитель –

гелий. Режим программирования температуры капиллярной колонки 40–300°C, скорость нагрева 15°C/мин, время выдержки 10 мин. Метод ионизации образца – электронная ионизация. Режим работы масс-спектрометрического детектора: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C, сканирование в диапазоне 10–800 Да со скоростью 2 скан/с с единичным разрешением во всем диапазоне масс. Для анализа ГХ-МС 10 мкл образца разбавляли 1 мл CH₂Cl₂. Анализ ГХ-МС не выявил образования 1,3-пропандиола и гидроксиацетона.

Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). Жидкие продукты гидрогенолиза после предварительной дериватизации анализировали на хроматографе Кристаллюкс-4000М («Мета-хром», Йошкар-Ола, Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Optima-1 (25 м × 0,32 мм × 0,35 мкм). Газ-носитель – гелий. Режим программирования температуры: температуру 70°C поддерживали в течение 1 мин; от 70 до 100°C скорость нагрева составляла 3°C/мин; температуру 100°C поддерживали в течение 1 мин; от 100 до 230°C скорость нагрева составляла 30°C/мин; температуру 230°C поддерживали в течение 1 мин.

Метод силирования. Для получения более летучих производных все жидкие продукты гидрогенолиза с добавлением 1,2-бутандиола были преобразованы в триметилсилиловые эфиры с использованием коммерчески доступного триметилсиллирующего реагента, а затем проанализированы методом ГХ-ПИД на колонке Optima-1. Для дериватизации 5 мкл образца до анализа смешивали с 500 мкл дериватизирующего агента; полученную смесь перед анализом выдерживали в течение 1 ч при 70°C.

Химический анализ (AAC и РФЛА). Содержание металлов в образцах определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии (AAC) на приборе AAnalyst 400 (PerkinElmer, Уолтем, Массачусетс, США) с пламенным атомизатором. Процедура подготовки образцов включала минерализацию концентрированной азотной кислотой до полного их растворения. Дополнительно содержание металлов определяли рентгенофлуоресцентным методом анализа (РФЛА) на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific, Цюрих, Швейцария).

Рентгенофазовый анализ (РФА). Фазовый состав образцов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rotaflex D/Max-RC (Rigaku, Токио, Япония) с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны излучения CuK_α = 0,1542 нм) в геометрии Брэгга–Брента – то есть в режиме непрерывного сканирования θ–2θ° в угловой диапазоне 2θ° = 10°–100°. Скорость сканирования составляла 2°/мин, шаг сканирования – 0,04°. Экспериментальные дифракционные картины обрабатывали в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав идентифицировали с использованием базы данных дифракции ICDD PDF-2.

Хемосорбция N₂O. Площадь поверхности меди изучали с использованием хемосорбционного анализатора Хемосорб («Новосибирск», Россия). Образец восстанавливали в потоке H₂ (30 мл/мин) при 250°C в течение 2 ч, а затем охлаждали до 50°C и окисляли до Cu₂O в потоке 1% N₂O/He (30 мл/мин) в течение 1 ч до получения стабильного сигнала детектора по теплопроводности (ДТП). Для определения количества Cu₂O проводили ТПВ-H₂ в потоке 9,7% H₂/Ar (30 мл/мин) при нагревании со скоростью 10°C/мин до 300°C. Воду удаляли до попадания газа в детектор, используя ловушку при –80°C.

Расчеты

Конверсию глицерина (X), выходы продуктов (Y) для каждого каталитического эксперимента рассчитывали по следующим уравнениям:

$$X, \% = \frac{\text{израсходованный субстрат, моль}}{\text{исходный субстрат, моль}} \times 100\%,$$

$$Y, \% = \frac{\text{образовавшийся продукт, моль}}{\text{исходный субстрат, моль}} \times 100\%.$$

Итоговые значения для X и выходов продуктов Y представлены в виде $\bar{X} \pm \Delta X$ и $\bar{Y} \pm \Delta Y$:

$$\Delta X, \% = \frac{t(P, f) \times s(X)}{\sqrt{n}} \times 100\%,$$

$$\Delta Y, \% = \frac{t(P, f) \times s(Y)}{\sqrt{n}} \times 100\%,$$

где \bar{X} и \bar{Y} – среднее арифметическое значение, n – число независимых экспериментов, $s(X)$ и $s(Y)$ – стандартное отклонение, $t(P, f)$ – здесь значение коэффициента для t -распределения

Стьюдента при доверительной вероятности $P = 95\%$ и степени свободы $f = n - 1$.

Селективность (S) рассчитывали как:

$$S, \% = \frac{\bar{X}100\%}{\bar{Y}}.$$

Удельную поверхность меди рассчитывали следующим образом:

$$S_{\text{Cu}} = 2 \times \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m} \times N_A \times \frac{a_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}} \frac{\text{м}^2}{\text{г} - \text{кат}},$$

$$S_{\text{Cu}} = 2 \times \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m} \times N_A \times \frac{a_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}} \times \omega_{\text{Cu}}} \frac{\text{м}^2}{\text{г} - \text{Cu}},$$

где V_{H_2} – объем поглощенного водорода (л), V_m – мольный объем (22,414 л/моль), N_A – число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$), a_{Cu} – площадь атома меди ($6,85 \text{ Å}^2$), m_{cat} – масса катализатора, ω_{Cu} – масовая доля меди.

Дисперсность, показывающую долю поверхностных атомов, участвующих в катализе, определяли по формуле:

$$D, \% = \frac{\text{число поверхностных атомов Cu}}{\text{общее число атомов Cu}} \times 100\% =$$

$$= \frac{2 \times \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m}}{m_{\text{cat}} \times \frac{\omega_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}} \times 100\%,$$

где M_{Cu} – молярная масса меди (63,55 г/моль).

Размер частиц меди был определен по следующей формуле:

$$d_{\text{VA}} (\text{нм}) = 6 \times \frac{V_{\text{Cu}} \times m_{\text{cat}} \times \frac{\omega_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}}{2 \times \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m} \times a_{\text{Cu}}},$$

где V_{Cu} – объем атома меди ($11,83 \text{ Å}^3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические эксперименты по гидрогенолизу глицерина с использованием медьсодержащих катализаторов

Предполагаемый механизм гидрогенолиза ГЛ с получением ПГ подробно описан в нескольких работах [1, 2]. В зависимости от среды реакции (кислая, нейтральная или слабощелочная) он протекает по разным маршрутам (схема 1).

В кислой среде в начале происходит дегидратация на кислотных центрах с образованием промежуточного продукта – ацетола; далее карбонильная группа ацетола гидрируется на металлических центрах катализатора до ПГ. В нейтральной и слабощелочной средах на первой стадии происходит дегидрирование на металлических центрах катализатора до промежуточного соединения – глицеральдегида. На второй стадии происходит его дегидратация, катализируемая OH^- до второго промежуточного продукта – пирувальдегида (метилглиоксала). Затем пирувальдегид гидрируется на металлических центрах катализатора до ПГ. В то же время метилглиоксаль может быть преобразован в лактат-ион в присутствии основания посредством внутримолекулярной реакции Канниццаро [2, 21]. Таким образом, помимо ПГ, в слабощелочной среде возможно небольшое образование побочного продукта – лактат-иона, или молочной кислоты (МК).

Для получаемого *in situ* Cu–ZnO-катализатора, как ранее было показано [17, 22], необходима добавка KOH, равная 2,3–3,0 экв. на прекурсорную смесь. Два экв. KOH расходуется на формирование катализатора, а остаток формирует слабощелочную среду, ускоряя тем самым гидрогенолиз ГЛ; поэтому для корректного сравнения каталитические тесты для катализаторов K1–K6 проводили без добавки (рис. 1, 2а, 3а) и с добавкой KOH (рис. 2б, 3б). Основной продукт гидрогенолиза ГЛ во всех случаях – ПГ; в нейтральной среде наблюдались следовые количества этиленгликоля (ЭГ) до 1,5%, в щелочной среде – ЭГ и МК. Ускорение реакции гидрогенолиза ГЛ в присутствии 0,8 M NaOH и CaO было обнаружено также Erin P. Maris с соавтором для катализаторов на основе благородных металлов Pt/C и Ru/C [3]; при этом для Pt/C этот эффект был выражен сильнее.

Результаты каталитических тестов, проведенных при 200°C с использованием катализаторов K1–K6 и катализатора, сформированного *in situ*, приведены на рис. 1. Для отечественного катализатора K1 превращения ГЛ в заданных условиях не наблюдалось ($X_{\text{ГЛ}} = 0\%$), для отечественного катализатора K2 $X_{\text{ГЛ}}$ была очень мала – 0,3%. Для лабораторного катализатора K3 и зарубежных K4 и K5 $X_{\text{ГЛ}}$ тоже была мала – 0,8, 1,7, 3,2% соответственно. Наибольшие значения конверсии ГЛ, равные 11,1 и 11,2% соответственно, были достигнуты для зарубежного катализатора K6 и катализатора, сформированного *in situ*.

кислая среда

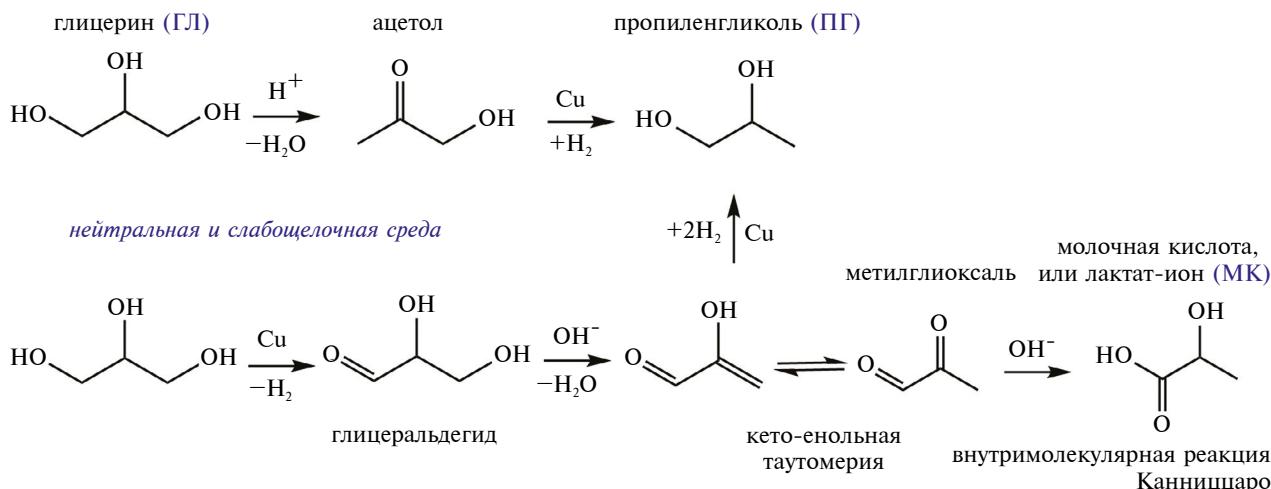


Схема 1. Предполагаемая схема образования пропиленгликоля из глицерина в зависимости от среды реакции.

При этом следует отметить, что селективность по ПГ в случае К6 составила 95%, в то время как для *in situ* катализатора – 79%.

Для температуры 220°C активность катализаторов также возрастала в ряду K1 < K2 < K3 < K4 < K5 (рис. 2а). В сравнении с зарубежным катализатором K6 и катализатором, сформированным *in situ*, $X_{\text{ГЛ}}$ была чуть выше в случае *in situ*-катализатора и равна 18,9 и 20,2% соответственно. При этом $Y_{\text{ПГ}}$ были очень близки: для K6 – 17,8, для *in situ* – 17,3%. Добавка 3 экв. KOH (рис. 2б) к катализаторам K1–K6 позволила повысить $X_{\text{ГЛ}}$ для катализаторов K1–K4. Для катализатора K1, который был абсолютно не активен без KOH ($X_{\text{ГЛ}} = 0\%$), конверсия выросла до 2,4%. Однако рост наблюдался за счет увеличения $Y_{\text{МК}}$, который составил 1,9%. Для катализатора K2 добавка KOH увеличила $Y_{\text{ПГ}}$ с 0,4 до 2,1% и $X_{\text{ГЛ}}$ с 0,4 до 5,3%. В случае K3 $X_{\text{ГЛ}}$ выросла с 3,5 до 4,2%; при этом $Y_{\text{МК}}$ составила всего 0,2%. Для катализатора K4 $X_{\text{ГЛ}}$ увеличилась с 6,9 до 9,6%, вместе с тем $S_{\text{ПГ}}$ упала с 94 до 51%. В случае катализаторов K5 и K6 добавка 3 экв. KOH не приводила к значительным изменениям $X_{\text{ГЛ}}$, в то же время селективность по ПГ снизилась.

Дальнейшее увеличение температуры реакции до 240°C повышает конверсию глицерина для всех катализаторов минимум на 21% по сравнению со значениями, полученными при $T = 220^\circ\text{C}$ (рис. 3).

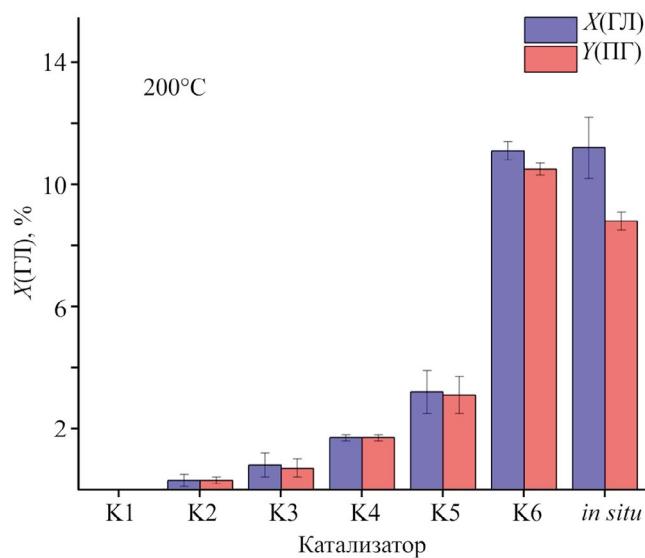


Рис. 1. Гидрогенолиз глицерина в присутствии катализаторов K1–K6 и Cu–ZnO-катализатора, сформированного в ходе реакции (*in situ*). Условия: $T = 200^\circ\text{C}$, $P = 3,0 \text{ МПа}$, $\tau = 4 \text{ ч}$, молярное соотношение ГЛ/Cu = 400. Для *in situ* катализатора молярное соотношение KOH/(Cu+Zn) = 3.

Для катализаторов K1 и K2 увеличение температуры до 240°C не позволило в абсолютном значении существенно увеличить $X_{\text{ГЛ}}$; этот факт дает возможность утверждать, что в интервале температур 200–240°C при молярном соотношении ГЛ/Cu = 400 отечественные катализаторы K1 и K2 неактивны в гидрогенолизе ГЛ. Для протекания гидрогенолиза ГЛ с образованием

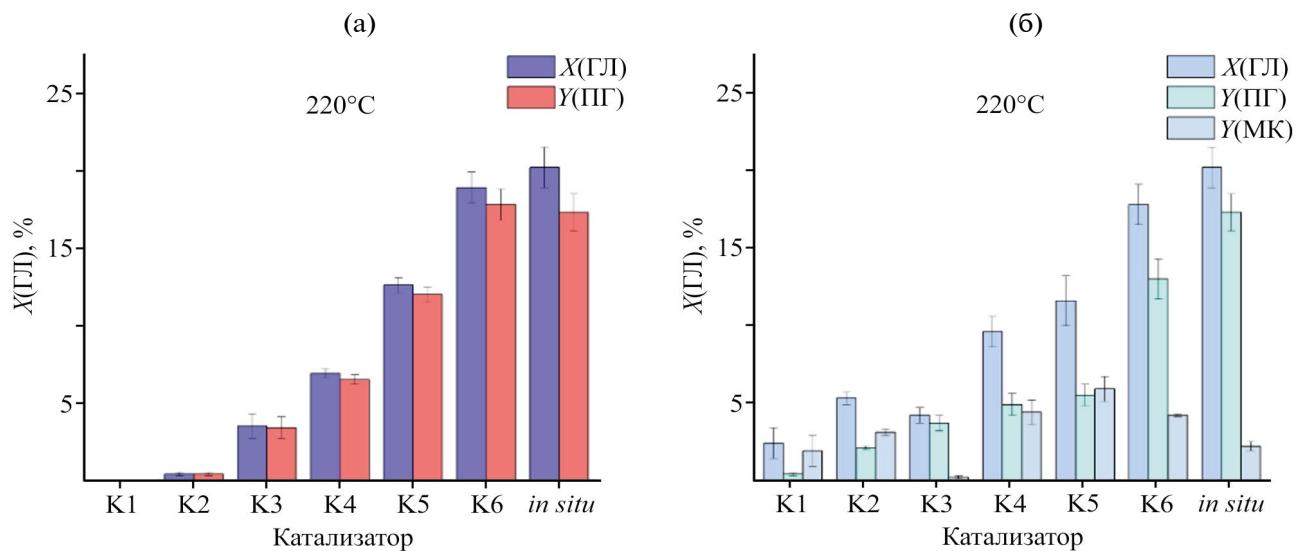


Рис. 2. Гидрогенолиз глицерина в присутствии катализаторов K1–K6 и Cu–ZnO-катализатора, сформированного в ходе реакции (*in situ*): (а) K1–K6 без 3 экв. KOH; (б) с 3 экв. KOH. Условия: $T = 220^\circ\text{C}$, $P = 3,0 \text{ МПа}$, $\tau = 4 \text{ ч}$, молярное соотношение ГЛ/Cu = 400. Для *in situ* катализатора в (а) и (б) молярное соотношение KOH/(Cu+Zn) = 3.

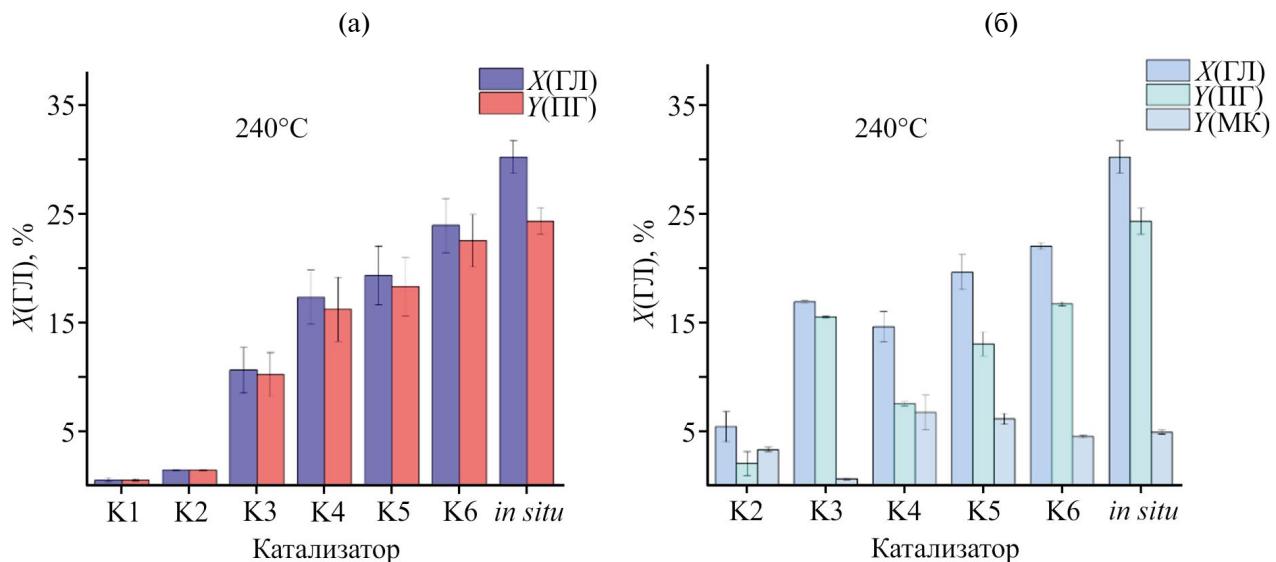


Рис. 3. Гидрогенолиз глицерина в присутствии катализаторов K1–K6 и Cu–ZnO-катализатора, сформированного в ходе реакции (*in situ*): (а) K1–K6 без 3 экв. KOH; (б) с 3 экв. KOH. Условия: $T = 240^\circ\text{C}$, $P = 3,0 \text{ МПа}$, $\tau = 4 \text{ ч}$, молярное соотношение ГЛ/Cu = 400. Для *in situ* катализатора в (а) и (б) молярное соотношение KOH/(Cu+Zn) = 3.

ПГ необходимо увеличить навеску катализатора минимум в 8 раз. Для катализатора К2 это было продемонстрировано нами в работе [22]. При молярном соотношении ГЛ/Cu = 50 за 5 ч $X_{\text{ГЛ}}$ составила 19,0% при 220°C.

Лабораторный катализатор К3 при температуре 240°C с добавкой KOH = 3 экв. (рис. 3б) демонстрирует приемлемую активность: $X_{\text{ГЛ}}$ составила 14,6% при $S_{\text{ПГ}} = 92\%$. Для катализаторов К4–К6 оптимальные значения $X_{\text{ГЛ}}$ и $S_{\text{ПГ}}$ наблюдаются в случае отсутствия KOH. При 240°C $X_{\text{ГЛ}}$ растет в ряду К3 < К4 < К5 < К6 < *in situ*. Максимальные значения, наблюдаемые для К6 и катализатора, полученного *in situ*, равны 23,9 и 30,2%; при этом $Y_{\text{ПГ}}$ составляет 22,5 и 24,3% соответственно. Таким образом, увеличение температуры реакции с 200 до 240°C способствует протеканию реакции гидрогенолиза ГЛ; вместе с тем селективность по основному продукту – ПГ – остается фактически неизменной. Например, для катализатора К6 $S_{\text{ПГ}} = 95\%$ при 200°C и 94% – при 240°C. Катализатор, полученный *in situ*, продемонстрировал наилучшие значения $X_{\text{ГЛ}}$ при 220 и 240°C среди всех катализаторов, а при 200°C значение было сопоставимо только с К6.

Высокая активность Cu–ZnO-катализатора, сформированного *in situ*, обусловлена особой морфологией, отличающейся от морфологии катализаторов, полученных другими методами синтеза: более крупные медные наночастицы покрыты тонкими частицами оксида цинка, вследствие чего такой катализатор в рамках существующей классификации близок к обращено-фазовым катализаторам ZnO/Cu. Данное явление было подробно изучено авторами в предыдущей статье [17].

Физико-химические свойства медьсодержащих катализаторов

Поскольку подробная информация, касающаяся методов синтеза и особенностей физико-химических свойств промышленных катализаторов, не представлена в открытом доступе, невозможно составить полное представление и достоверно определить причины их разной активности в гидрогенолизе ГЛ. Тем не менее, используя комплекс физико-химических методов анализа катализаторов, можно попытаться объяснить различия (табл. 1).

Согласно методу AAC, катализатор К1 состоит на 53,0% из меди. Содержание Cr в К1 этим

методом не удалось определить, так как он находится в форме, которая не растворяется в HNO₃ (конц); его содержание определяли с помощью РФЛА (как и для катализатора К2). Это позволяет сделать вывод, что Cr в этих катализаторах представлен в оксидной форме. Помимо Cr, в катализаторе К1 содержится 14,9% цинка и 0,9% алюминия. Катализатор К2 представляет собой медь-хромитный катализатор. Он состоит из 52,1% меди, 31,2% хрома с небольшими добавками алюминия (0,5%) и магния (0,2%). Катализатор К3 более предсказуем по составу, так как получен в лабораторных условиях; как предполагалось, он состоит из меди (61,3%), цинка (1,3%) и алюминия (17,0%). В зарубежном катализаторе К4 найдены следующие металлы: Cu (42,6%), Al (10,0%), Mn (5,3%), ZnO (0,2%). Катализаторы К5 и К6, помимо меди (29,4 и 56,4% соответственно), содержат в значительных количествах Zn (52,5 и 27,0% соответственно) и немного Al (0,3 и 5,4% соответственно). Стоит отметить, что в К5 был найден Pb в количестве 0,2% (наличие Pb было подтверждено дополнительно РФЛА). Наличие свинца и хрома, который содержится в катализаторах К1 и К2 в значительных количествах, а в катализаторе К5 в небольших (0,3%), очень нежелательно, так как данные элементы токсичны. По процентному содержанию Cu и Zn катализатор К5 близок к катализатору *in situ*, однако уступает ему в активности в изученном интервале температур 200–240°C.

Фазовый состав активированных катализаторов К1–К6 и катализатора, полученного *in situ*, был исследован методом РФА. Медь в форме металла(0) была обнаружена в катализаторах К2–К6. В катализаторе, полученном в ходе гидрогенолиза ГЛ, медь представлена только в этой степени окисления. В катализаторе К1 Cu(0) наблюдалась в примесных количествах, что хорошо объясняет отсутствие активности в гидрогенолизе ГЛ, поскольку именно металлическая медь катализирует стадии дегидрирования и гидрирования. В катализаторе К2, помимо Cu(0), были найдены фазы CuCrO₂ (смешанный оксид Cu₂O(I) и Cr₂O₃) и небольшая примесь графита. В дифрактограмме лабораторного катализатора К3 не была найдена кристаллическая фаза Al₂O₃, а значит образующийся оксид представлен либо аморфной фазой, либо его частицы очень малы (меньше 5 нм) и не детектируются с помощью РФА. Катализатор К4, помимо Cu(0) и оксида меди(II) в примесных количествах, содержит

Таблица 1. Происхождение катализаторов, содержание металлов, определенное с помощью ААС и РФЛА, фазовый состав и полученные с помощью хемосорбции N_2O металлические поверхности (S_{Cu} , m^2/g -каг и S_{Cu} , m^2/g -Cu), дисперсность (D , %), расчетный средний размер частиц (d_{va} , нм)

Катализатор	Происхождение	Содержание металлов согласно ААС, мас.-%						Фазовый состав согласно РФА			Хемосорбция N_2O		
		Cu	Zn	Cr	Al	Mg	Pb	Mn	S_{Cu} , m^2/g -каг	S_{Cu} , m^2/g -Cu	D , %	d_{va} , нм	
K1	отечественный	53,0	14,9	16,6*	0,9	—	—	—	CuCr ₂ O ₄ , CuO, ZnCr ₂ O ₄ , Cu***, C (графит)	46,2	87,1	13,4	8
K2	отечественный	52,1	—	31,2*	0,5	0,2	—	—	Cu, CuCrO ₂ , C (графит)	18,4	35,3	5,5	19
K3	лабораторный, получен методом соосаждения	61,3	1,3	—	17,0	—	—	—	Cu, CuO**, Cu ₂ O***	13,8	22,5	3,5	30
K4	зарубежный	42,6	0,2	—	10,0	—	—	5,3	Cu, CuO, Al ₂ CuO ₄ , CuMn ₂ O ₄	13,3	31,2	4,8	22
K5	зарубежный	29,4	52,5	0,3	0,3	—	0,2	—	Cu, ZnO, C (графит)	30,2	102,9	15,9	7
K6	зарубежный	56,4	27,0	—	5,4	0,2	—	—	Cu, CuO**, Cu ₂ O***, ZnO***, C (графит)	18,9	33,6	5,2	20
<i>in situ</i> [17]		получен в ходе реакции	34,9	52,2	—	—	—	—	Cu, ZnO	2,5	7,1	1,1	94

* Данное значение было получено методом РФЛА; ** в небольших количествах.

шпинель состава $CuMn_2O_4$ и смешанный оксид CuO и $Al_2O_3-Al_2CuO_4$. Катализаторы K3 и K4 имеют близкие элементные составы, однако K3 уступает в активности во всем диапазоне исследованных температур. Данное различие может быть обусловлено наличием Mn в составе катализатора K4, так как известно, что марганец может оказывать промотирующий эффект в медьсодержащих катализаторах в реакциях гидрирования и гидрогенолиза [23]. Например, добавление 11 мол.% марганца позволило в 7 раз повысить активность в гидрировании этилацетата, в том числе за счет снижения энергии активации реакции [23]. Фазовый состав катализаторов K5, K6 и *in situ* фактически одинаков и представлен $Cu(0)$ и ZnO , за исключением наличия небольшой примеси оксидов меди в катализаторе K6.

Dasari *et al.* [15] продемонстрировали в своем исследовании, что активность медьсодержащих катализаторов существенно зависит от площади поверхности меди в нем. Для катализаторов K1–K6, а также катализатора *in situ* была определена площадь поверхности меди, дисперсность и расчетный (по сорбционным данным) размер частиц с помощью хемосорбции N_2O . Данный метод реализуется в два этапа: в начале происходит окисление медных катализаторов N_2O до Cu_2O , затем происходит программируемое восстановление Cu_2O до Cu с помощью ТПВ-Н₂.

Самые высокие значения дисперсности D_{Cu} наблюдались для катализаторов K1 и K5. Для них она составила 13,4 и 15,9% соответственно. При этом K1 не активен в гидрогенолизе ГЛ, поскольку значимость состава активной фазы преувеличивает над размерами частиц меди. Значения D_{Cu} для катализаторов K2, K3, K4 и K6 близки и равны 5,5, 3,5, 4,8 и 5,2% соответственно. Для всех катализаторов была определена площадь поверхности низкотемпературной адсорбции–десорбции азота по методу БЭТ. Для K1–K6 значения оказались характерными для такого типа катализаторов и находились в диапазоне 40–88 m^2/g (табл. A1, см. доп. материалы). Пополненное число кислотных центров с помощью ТПД-NH₃ (10–97 мкмоль/г) для K1–K6 было соизмеримо друг с другом (табл. A2, см. доп. материалы).

Если сопоставить активность медьсодержащих катализаторов с предполагаемым составом,

то получится, что активность катализаторов увеличивается в ряду $\text{Cu}-\text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cu}-\text{ZnO}$, т.е. цинксодержащие катализаторы обладают наибольшей активностью в гидрогенолизе ГЛ.

Интересно, что несмотря на очень высокую дисперсность – 15,9% для К5 в сравнении с К6, равной 5,2%, конверсия ГЛ выше для К6 в 3,5 раза в случае $T = 200^\circ\text{C}$, на 33% – в случае $T = 220^\circ\text{C}$, на 19% – в случае $T = 240^\circ\text{C}$. Объяснить это можно следующим образом. Во-первых, вероятно, что для нанесенных катализаторов реакция гидрогенолиза ГЛ относится к подтипу реакций, в котором максимальной удельной активностью обладают частицы промежуточного размера, а не самого маленького [24]. Во-вторых, превалирующий эффект может оказывать другое физико-химическое явление, а не размер частиц; например, из рентгенограмм было обнаружено, что рефлексы меди в катализаторе К6 несколько смешены относительно своих стандартных значений, что может свидетельствовать о внедрении в кристаллическую решетку меди других элементов и в результате значительно увеличивать активность катализатора. В то же время стоит отметить, что при 240°C средние значения $X_{\text{ГЛ}}$ для К5 близки к значению для К6 (19,3 и 23,9% соответственно). Рост $X_{\text{ГЛ}}$ в 6 раз при переходе температуры с 200 до 240°C демонстрирует, что для К5 предпочтительнее более высокие температуры при проведении гидрирования и гидрогенолиза.

ВЫВОДЫ

Проведено сравнительное исследование катализитической активности полученного *in situ* $\text{Cu}-\text{ZnO}$ катализатора, пяти медьсодержащих катализаторов отечественного, зарубежного производства и одного, полученного в лабораторных условиях, в гидрогенолизе ГЛ при $T = 200, 220, 240^\circ\text{C}$ без добавки и с добавкой гидроксида калия. Основной продукт гидрогенолиза ГЛ – ПГ, побочные – ЭГ и МК. Среди всех изученных катализаторов при 220 и 240°C наибольшей активностью обладает катализатор, полученный *in situ*, а при 200°C активность катализатора *in situ* сравнима только с зарубежным катализатором состава $\text{Cu}-\text{ZnO}$ (К6).

Был установлен элементный и фазовый состав всех используемых катализаторов. Определена дисперсность, поверхность меди и расчетный

средний размер медных частиц. Изученные промышленные катализаторы и лабораторный обладали высокой дисперсностью ($D_{\text{Cu}} = 3,5\text{--}15,9\%$). Показано, что введение 5,3 масс. % Mn в форме CuMn_2O_4 в состав катализатора $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет увеличить ХГЛ почти в 2 раза в интервале $T = 200\text{--}240^\circ\text{C}$. Была определена связь активности катализатора с предполагаемым составом: активность увеличивается в ряду $\text{Cu}-\text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cu}-\text{ZnO}$. Установлено, что необходимым условием для успешного проведения гидрогенолиза ГЛ является наличие $\text{Cu}(0)$ в составе катализатора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНХС РАН: в.н.с. Р.С. Борисову за проведение анализа жидкой фазы методом ГХ/МС, г.с. Е.В. Афокиной за проведение атомно-адсорбционного анализа, с.н.с. И.С. Левину за проведение рентгенофазового анализа, г.с. С.Е. Сорокину за проведение рентгенофлуоресцентного анализа образцов медьсодержащих катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00252, <https://rscf.ru/project/22-13-00252/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов – главный редактор журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Порукова Юлиана Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3452-8009>

Самойлов Вадим Олегович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Шаманаев Иван Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2583-3183>

Дмитриев Георгий Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6529-2655>

Максимов Антон Львович, д.х.н., акад. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakagawa Y., Tomishige K. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis // Catal. Sci. Technol. 2011. V. 1. P. 179–190.
<https://doi.org/10.1039/c0cy00054j>
2. Zhao H., Zheng L., Li X., Chen P., Hou Z. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-based catalysts: A short review // Catal. Today. 2020. V. 355. P. 84–95.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.011>
3. Maris E.P., Davis R.J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts // J. Catal. 2007. V. 249, № 2. P. 328–337.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.008>
4. Guo L., Zhou J., Mao J., Guo X., Zhang S. Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 367, № 1–2. P. 93–98.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.040>
5. Kumar P., Shah A.K., Lee J.H., Park Y.H., Štangar U.L. Selective hydrogenolysis of glycerol over bifunctional copper-magnesium-supported catalysts for propane diol synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59, № 14. P. 6506–6516.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06978>
6. Wang S., Liu H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu–ZnO catalysts // Catal. Lett. 2007. V. 117. P. 62–67.
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9106-9>
7. Balaraju M., Rekha V., Sai Prasad P.S., Prasad R.B.N., Lingaiah N. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2 propanediol over Cu–ZnO catalysts // Catal. Lett. 2008. V. 126. P. 119–124.
<https://doi.org/10.1007/s10562-008-9590-6>
8. Gao Q., Xu B., Tong Q., Fan Y. Selective hydrogenolysis of raw glycerol to 1,2-propanediol over Cu–ZnO catalysts in fixed-bed reactor // Biosci. Biotechnol. Biochem. 2016. V. 80, № 2. P. 215–220.
<https://doi.org/10.1080/09168451.2015.1088372>
9. Bienholz A., Hofmann H., Claus P. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: correlation between the copper surface area and the catalyst's activity // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 391, № 1–2. P. 153–157.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.047>
10. Bienholz A., Schwab F., Claus P. Hydrogenolysis of glycerol over a highly active CuO/ZnO catalyst prepared by an oxalate gel method: Influence of solvent and reaction temperature on catalyst deactivation // Green Chem. 2010. V. 12. P. 290–29.
<https://doi.org/10.1039/b914523k>
11. Kim N.D., Oh S., Joo J.B., Jung K.S., Yi J. The promotion effect of Cr on copper catalyst in hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol // Top. Catal. 2010. V. 53. P. 517–522.
<https://doi.org/10.1007/s11244-010-9480-1>
12. Dmitriev G.S., Melchakov I.S., Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Zanaveskin L.N. Synthesis of 1,2-propylene glycol in a continuous down-flow fixed-bed reactor with Cu/Al₂O₃ catalyst // ChemistrySelect. 2022. V. 7, № 10. ID e202104257.
<https://doi.org/10.1002/slct.202104257>
13. Дмитриев Г.С., Хаджиев В.И., Николаев С.А., Эзжеленко Д.И., Мельчаков И.С., Занавескин Л.Н. Медьсодержащие катализаторы в жидкофазном гидрогенолизе глицерина // Нефтехимия. 2020. Т. 60, № 5. С. 679–685.
<https://doi.org/10.31857/S0028242120050081>
[Dmitriev G.S., Khadzhiev V.I., Nikolaev S.A., Ezzhelenko D.I., Mel'chakov I.S., Zanaveskin L.N. Copper-containing catalysts in the liquid-phase hydrogenolysis of glycerol // Petrol. Chemistry. 2022. V. 60. P. 1066–1072.
[https://doi.org/10.1134/S096554412009008X\]](https://doi.org/10.1134/S096554412009008X)
14. Nanda M.R., Yuan Z., Shui H., Xu C. Selective hydrogenolysis of glycerol and crude glycerol (a by-product or waste stream from the biodiesel industry) to 1,2-propanediol over B₂O₃ promoted Cu/Al₂O₃ catalysts // Catalysts. 2017 V. 7, № 7. ID 16.
<https://doi.org/10.3390/catal7070196>
15. Dasari M.A., Kiatsimkul P.P., Sutterlin W.R., Suppes G.J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 281, № 1–2. P. 225–231.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.033>
16. Xiao Z., Wang X., Xiu J., Wang Y., Williams C.T., Liang C. Synergetic effect between Cu⁰ and Cu⁺ in the Cu–Cr catalysts for hydrogenolysis of glycerol // Catal. Today. 2014. V. 234. P. 200–207.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.025>
17. Porukova I., Samoilov V., Lavrentev V., Ramazanov D., Maximov A. Hydrogenolysis of bio-glycerol over in situ generated nanosized Cu–ZnO catalysts // Catalysts. 2024. V. 14, № 12. ID 908.
<https://doi.org/10.3390/catal14120908>
18. Li T., Fu C., Qi J., Pan J., Chen S., Lin J. Effect of zinc incorporation manner on a Cu–ZnO–Al₂O₃ glycerol hydrogenation catalyst // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2013. V. 109. P. 117–131.
<https://doi.org/10.1007/s11144-012-0538-x>
19. Zhou Z., Li X., Zeng T., Hong W., Cheng Z., Yuan W. Kinetics of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over Cu–ZnO–Al₂O₃ catalysts // Chin. J. Chem. Eng. 2010. V. 18, № 3. P. 384–390.
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60235-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60235-2)

20. *Gandarias I., Arias P.L., Requieres J., El Doukkali M., Güemez M.B.* Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source // *J. Catal.* 2011. V. 282, № 1. P. 237–247.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.020>
21. *Moreira A.B.F., Bruno A.M., Souza M.M.V.M., Manfrro R.L.* Continuous production of lactic acid from glycerol in alkaline medium using supported copper catalysts // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 144. P. 170–180.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.025>
22. *Porukova I., Samoilov V., Ramazanov D., Kniazeva M., Maximov A.* In situ-generated, dispersed Cu catalysts for the catalytic hydrogenolysis of glycerol // *Molecules*. 2022. V. 27, № 24. ID 8778.
<https://doi.org/10.3390/molecules27248778>
23. *Beerthuis R., Visser N.L., van der Hoeven J.E.S., Ngene P., Deeley J.M.S., Sunley G.J., de Jong K.P., de Jongh P.E.* Manganese oxide promoter effects in the copper-catalyzed hydrogenation of ethyl acetate // *J. Catal.* 2021. V. 394. P. 307–315.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.11.003>
24. *Бухтияров В.И., Слинько М.Г.* Металлические наносистемы в катализе // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 167–181.
<https://doi.org/10.1070/RC2001v070n02ABEH000637>
[*Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G.* Metallic nanosystems in catalysis // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70, № 2. P. 147–159.
[https://doi.org/10.1070/RC2001v070n02ABEH000637\]](https://doi.org/10.1070/RC2001v070n02ABEH000637)

УДК 665.7.038.64

ЗАВИСИМОСТЬ ЗАГУЩАЮЩИХ СВОЙСТВ И РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАСЕЛ ОТ ПРИРОДЫ МОДИФИКАТОРОВ ВЯЗКОСТИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С БУТАДИЕНОМ

© 2025 г. А. С. Лядов*, А. А. Кочубеев, А. Е. Анисимов, С. О. Ильин,
Г. О. Карпов, В. А. Жигарев, О. П. Паренаго

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

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

Поступила в редакцию 11 апреля 2025 г.

После доработки 06 июня 2025 г.

Принята к публикации 02 июля 2025 г.

Проведено комплексное исследование модифицирующего действия сополимеров бутадиена и стирола с варьируемыми параметрами молекулярной массы ($M_w = 100\text{--}520$ кДа) и содержания стирольных звеньев на вязкостные и реологические свойства базовых масел различной природы. Все исследуемые сополимеры проявляют выраженную загущающую способность; при этом эффективность загущения напрямую коррелирует с молекулярной массой присадки. Максимальный прирост кинематической вязкости при введении присадок наблюдается для минеральных масел, а увеличение индекса вязкости более выражено в случае синтетических масел IV и V групп. Показано, что оптимальная концентрация присадок такого типа ограничена значениями в 2–3 мас.% вне зависимости от типа масла и природы присадки, тогда как использование модификаторов в большей концентрации приводит к резкому росту температуры застывания (более чем в 2 раза) и ухудшению низкотемпературной текучести. Изучение реологического поведения полиальфаолефинового масла, модифицированного присадками, показало, что повышение вязкости без структурообразования происходит при малом содержании макромолекул модификатора. Структурирование масла с появлением предела текучести и низкочастотным упругим откликом наблюдается при высоком содержании присадки. Полученные результаты могут быть использованы для создания композиций масел с заданными реологическими характеристиками для различных климатических зон и условий эксплуатации.

Ключевые слова: смазочное материаловедение, модификаторы вязкости, сополимеры стирола с бутадиеном, вязкость, индекс вязкости, реологические свойства масел

DOI: 10.31857/S0028242125030072, **EDN:** LDKWLX

Вязкостные присадки (модификаторы вязкости) представляют собой химические компоненты моторных и трансмиссионных масел, регулирующие значения вязкости в зависимости от температуры. Их введение в состав масел позволяет сохранять оптимальную текучесть как при низких, так и при высоких температурах, т.е. они способствуют повышению индекса вязкости смазочного материала, обеспечивая тем самым надежную защиту двигателя [1]. Модификаторы вязкости работают за счет изменения конформации (про-

странственной структуры) полимерных макромолекул в зависимости от температуры [2, 3].

В настоящее время применяют несколько типов модификаторов вязкости, имеющих различную химическую природу:

— полиметакрилаты (PMA) — обладают хорошей работоспособностью при низких температурах и используются для получения как моторных, так и трансмиссионных масел [4];

— сополимеры олефинов (OCP) — проявляют хорошую устойчивость к механическому разрушению и являются самым распространенным модификатором благодаря своей низкой стоимости [5];

— гидрированные стирол-диеновые сополимеры (SDC, стирол-бутадиен и др.) отличаются высокой термостабильностью и механической прочностью, что позволяет рекомендовать их для масел, используемых в высоконагруженных двигателях [6];

— гидрогенизированные радиальные (звездообразные) полиизопрены (HRPI) нашли применение в трансмиссионных маслах [7].

Современные модификаторы трения оценивают по следующим параметрам [8]:

1) эффективность загущения, определяемая количеством полимера, необходимого для достижения требуемой вязкости при заданной температуре;

2) зависимость изменения вязкости от температуры, которую обычно оценивают по величине индекса вязкости;

3) устойчивость к сдвигу, связанная с потерей вязкости при высоких скоростях сдвига. Все эти показатели зависят как от природы базового масла, так и от особенности модификатора вязкости (состав, молекулярная масса, концентрация и др.).

В последнее время для создания высококачественных моторных масел широкое распространение получили модификаторы вязкости на основе стирол-диеновых сополимеров, состоящих из чередующихся звеньев стирола и диена (обычно бутадиена или изопрена), что придает им уникальные характеристики [9]. Ключевые свойства SDC-модификаторов — их термическая и механическая стабильность, лучшая загущающая способность при высоких температурах по сравнению с другими типами присадок, а также способность улучшать текучесть масел при низких температурах, что особенно важно для арктических условий эксплуатации и экономии топлива зимой [10]. Такие присадки характеризуются низкими значениями образования шлама и отложений при высоких температурах, полностью совместимы с синтетическими, полусин-

тетическими и минеральными маслами, а также с другими присадками (моющими, диспергирующими, противоизносными).

SDC-модификаторы относятся к премиальным вязкостным присадкам и используются при создании композиций высокопроизводительных масел для турбированных и тяжело нагруженных дизельных двигателей, энергосберегающих моторных масел (0W-16, 5W-20), а также смазочных композиций, для которых важна устойчивость к сдвигу, например трансмиссионных.

Цель данной работы — исследование зависимости вязкостных и низкотемпературных реологических свойств масел различных групп от природы модификатора вязкости на основе сополимера бутадиена со стиролом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы три коммерчески доступных сополимера бутадиена со стиролом, обозначенные в работе как П1, П2, П3, различающиеся между собой молекулярной массой и содержанием стирольных звеньев (табл. 1). Образцы П1 и П3 исследовали без какой-либо дополнительной обработки, а образец П2 был подвергнут предварительному гидрированию по следующей методике: в виалу объемом 4 мл, снабженную магнитной мешалкой, в атмосфере аргона помещали сополимер бутадиена со стиролом (0,167 г) и растворяли в 2,1 мл абсолютного толуола в течение 1 ч при перемешивании. В отдельную виалу объемом 4 мл помещали очищенные $\text{Ni}(\text{EtHex})_2$ (0,013 г) и $\text{Fe}(\text{EtHex})_3$ (0,034 г). Смесь растворяли в абсолютном толуоле (2,0 мл). После полного растворения полимера активировали катализатор с помощью 1 М раствора триизобутилалюминия в абсолютном *n*-гексане (0,126 г), после чего каталитическую смесь (0,88 мл) добавляли к раствору сополимера и переносили в автоклав в токе аргона. Дегазировали смесь водородом, устанавливали давление 12 атм и нагревали до 70°C. Выдерживали реакционную смесь в течение 1 ч, после чего проводили процесс гидрирования в течение 2 ч при 90°C. Продукт выделяли осаждением реакционной смеси в метиловый спирт и сушили в вакууме до постоянной массы.

^1H -ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD, Германия (400 МГц) при частоте 400,1 МГц. Химические

сдвиги сигналов определяли относительно сигналов остаточных протонов CDCl_3 (7,24 м.д.).

Анализ молекулярных масс полимеров проводили с помощью гель-проникающей хроматографии на приборе Agilent 1280 Infinity II, США (колонка Agilent PLgel MiniMIX-B, 4,6 × 250 мм, 10 мкм) с дифференциальным рефрактометром (1260 GPS/SEC MDS RI Detector, США), элюент тетрагидрофуран (99%, AppliChem GmbH, Испания), скорость потока 0,3 мл/мин). Молекулярные массы рассчитывали по методике в соответствии с ГОСТ 33418-2015 относительно стандартных образцов монодисперсного полистирола (Agilent, кат. номер PL2010-0105).

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler TOLEDO, Швейцария) с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20°C/мин в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ (TGA) производили с помощью прибора PerkinElmer TGA (США) при скорости повышения температуры 10°C/мин.

Рентгенографические измерения осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник», Россия) в режиме регистрации пропускаемого излучения (ассиметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение. Сканирование дифракционной картины проводили с шагом $\Delta 2\theta = 0,04^\circ$ и временем накопления $\tau = 10$ с.

Исследуемые сopolимеры вводили в минеральные и синтетические масла следующих марок: АУ, И-20, ПАОМ-4 и ДОСт в количестве 0,45–1,00 мас.%. Измерение кинематической вязкости при 40 и 100°C, а также расчет индекса вязкости образцов масел проводили в соответствии с ГОСТ 33 «Нефтепродукты. Метод определения кинематической и расчет динамической вязкости» с использованием стеклянного вискозиметра ВПЖ-2.

Исследование реологических свойств при -20°C проводили на ротационном реометре Discovery HR-2 (TA Instruments, США) с использованием рабочего узла конус–плоскость с диаметром конуса 40 мм и углом между образующей конуса и плоскостью 2° . Измерение частотных зависимостей модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') выполняли при постоянной ампли-

туде деформации 1% и варьировании угловой частоты (ω) от 0,628 до 628 рад/с. Зависимости вязкости (η) от напряжения сдвига (σ) получали путем ступенчатого повышения скорости сдвига от 0,001 до 1000 c^{-1} . Относительная погрешность при оценке реологических характеристик не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства сopolимеров бутадиена со стиролом

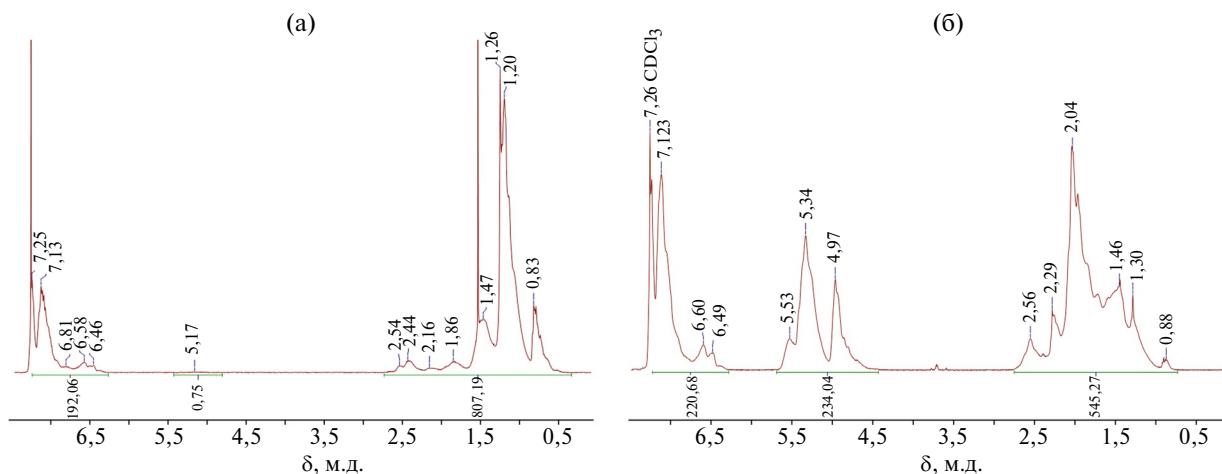
Для используемых в работе сopolимеров бутадиена со стиролом были оценены молекулярно-массовые характеристики и исследованы некоторые физико-химические свойства (табл. 1). Так как гидрирование образца П2 проводили с использованием триизобутилалюминия, то было измерено остаточное содержание катализатора гидрирования. Установлено, что содержание остатков металлов в образце после гидрирования находится в пределах допустимых значений. Присадки различались как по молекулярной массе, которая варьировалась от 100 до 520 кДа, так и по содержанию стирольных звеньев (от 4 до 31%).

Эффективность гидрирования сopolимера определяли методом ^1H -ЯМР-спектроскопии (рис. 1). В результате гидрирования интегральные интенсивности сигналов двойных связей в области 4,5–5,5 м.д. в спектре образца П2 после гидрирования (рис. 1а) оказались существенно ниже по сравнению с исходным образцом (рис. 1б), что свидетельствует об эффективном протекании процесса гидрирования. Также исходный образец П2 содержал в своем составе наибольшее количество стирольных звеньев.

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), сopolимеры при комнатной температуре находятся в высокоэластическом состоянии. Для образцов сopolимеров, характеризующихся более высоким содержанием звеньев стирола, температуры стеклования, определенные методом ДСК, оказались значительно выше, что свидетельствует о затруднении сегментальной подвижности макромолекул полимеров при введении фенильных заместителей в боковые цепи. Это связано, с одной стороны, с влиянием объемных заместителей, препятствующих подвижности основных цепей; с другой стороны — подобный эффект

Таблица 1. Свойства сополимеров бутадиена со стиролом

Образец	M_w , кДа	Полидисперсный индекс, PDI	Содержание стирольных звеньев, %	Температура стеклования, °С	ТГА, °С (потеря 3% от исходной массы)	Элементный анализ, ppm	РФА	
							межплоскостное расстояние, d , м	угол дифракции, 2θ°
П1	100	1,1	16	-58	333	n/a	4,7243	18,767
П2 до гидрирования	220	1,1	35	-21	371	n/a	7,1069	12,441
							4,6244	19,177
							3,4364	25,906
П2 после гидрирования	215	1,2	31	-20	401	Al (17, 18); Fe, Li, Ni (<=PO) 0,0001 (Fe) 0,00006 (Li) 0,0004 (Ni)	6,8670	12,881
							4,5661	19,424
П3	520	1,2	4	-58	398	n/a	5,6966	15,542
	55	1,2					4,7585	18,632
							4,1092	21,608

**Рис. 1.** ^1H -ЯМР-спектры сополимера П2: (а) — до гидрирования и (б) — после гидрирования.

может быть связан с π-π-стэкингом фенильных заместителей. Частичная конъюгация π-систем боковых заместителей приводит к заметному увеличению жесткости полимерных цепей и росту температур стеклования [11].

Рентгенограммы всех сополимеров характеризуются наличием широких пиков, что свидетельствует об аморфной структуре продуктов полимеризации. В ряду исследованных полимеров

выражено влияние содержания звеньев стирола на параметры упаковки макромолекул. Характерные межцепные расстояния, рассчитанные с использованием формулы Брэгга–Вульфа относительно значений углов дифракции для максимумов рентгенограмм, оказались заметно больше для сополимеров с более высоким содержанием звеньев стирола. Таким образом, увеличение доли звеньев стирола в сополимере приводит к формированию более рыхлой упаковки макромолекул.

Исследование образцов сополимеров с использованием термогравиметрического анализа показало, что увеличение доли звеньев стирола в составе сополимера закономерно приводит к увеличению термической стабильности. В паре сополимеров П2 до и после гидрирования более высокой термической стабильностью обладает гидрированный образец, в то время как сополимер, содержащий двойные связи в структуре основной цепи, более подвержен окислительной деструкции [12].

Изменение вязкостных свойств масел при введении в них сополимеров бутадиена со стиролом

Введение присадок приводит во всех случаях к увеличению вязкости масел; при этом величина изменения вязкости определяется как природой масла, так и температурой, при которой производили измерения (табл. 2). Изменение вязкости при введении присадок наиболее выражено в случае минеральных масел АУ и И-20. Вязкость минеральных масел при 40°C увеличивается в 2–2,5 раза при концентрации присадки 1 мас.%; при этом зависимость от молекулярной массы присадки выражена слабо (рис. 2а). Значение молекулярной массы присадки становится значимым при повышенных температурах (рис. 2б). В частности, вязкость минеральных масел, содержащих присадку П3, примерно на 80% больше, чем масел с присадкой П1. Введение присадок в масло ПАОМ-4 примерно на одинаковом уровне увеличивает вязкость масел как при 40°C, так и при 100°C. С увеличением молекулярной массы присадки наблюдается закономерный рост вязкости, который более выражен при высоких температурах. В случае сложноэфирного масла (ДОСт) присадки П1 и П2 на одинаковом уровне увеличивают вязкость при разных температурах; в случае присадки П1 прирост вязкости составляет порядка 30%, а присадки П2 – около 80%. Присадка П3 при введении в ДОСт при 40°C дает прирост вязкости 30%, в то время как при 100°C – более 80%.

При сравнении вязкостных присадок важно анализировать не только изменение вязкостей при разных температурах, но и их влияние на индекс вязкости, показывающий, насколько сильно меняется вязкость масла при изменении температуры, и чем выше его значение, тем реологически стабильнее масло ведет себя при нагреве и охлаждении.

Введение присадок П1 и П2 в минеральные масла привело к уменьшению индекса вязкости, а вот использование наиболее высокомолекулярной присадки П3 позволило его увеличить более чем в 1,5 раза. Наибольшее увеличение индекса вязкости наблюдается при введении присадки с более высокой молекулярной массой (П3) в синтетические масла, даже несмотря на то, что исходные значения индекса были высокими. В случае масла ПАОМ-4 индекс вязкости при введении присадки П2 меняется от 127 для чистого масла до 203. Для масла ДОСт введение присадки П3 позволило увеличить индекс вязкости в 2,3 раза (со 170 до 388).

Содержание исследуемых присадок в количестве 1 мас.% в маслах различной природы не оказывает значимого влияния на изменение температуры застывания, которая в некоторых случаях увеличивается на несколько градусов (2–5°C) (табл. 2).

Зависимость вязкостных свойств масел от концентрации присадок была изучена на примере синтетического масла ПАОМ-4 (табл. 3). Увеличение концентрации присадок во всех случаях приводит к росту вязкости при исследуемых температурах. Обращает на себя внимание то, что в диапазоне концентраций 0,45–2,00 мас.% наблюдается плавное увеличение вязкости, а при содержании присадки выше 2 мас.% происходит ее резкий рост более чем в 5 раз. Такое сильное увеличение вязкости отражается и на температуре застывания, которая также резко возрастает; аналогичным образом изменяется и кажущаяся динамическая вязкость при отрицательной температуре.

Реологические свойства масел, содержащих вязкостные присадки на основе сополимеров бутадиена со стиролом при низких температурах

Минеральные масла АУ и И-20 при -20°C не обладают текучестью при напряжениях сдвига меньше 110–160 Па (рис. 3а и 3б). Вязкопластичность этих масел указывает на их частичную кристаллизацию и образование структурной сетки из частиц кристаллической фазы, подобно тому, как происходит частичная кристаллизация парафиновой фазы легких нефтей при охлаждении с потерей их текучести [13]. Напряжения сдвига, превышающие предел текучести, разрушают структурную сетку, приводя к текучести масел

Таблица 2. Физико-химические свойства различных по природе масел при взвешении в их состав загущающей присадки (концентрация присадки 1 мас. %)

Показатели	AY	И-20	ПАОМ-4	ДОСт				
	MACJIO + III							
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	37,71	85,08	92,48	93,88	29,27	71,81	7,92	78,70
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	5,86	9,52	10,53	13,84	5,31	8,73	9,33	12,57
Индекс вязкости	95	87	96	150	115	92	104	159
Температура застывания, °C	-21	-20	-24	-20	-17	-15	-18	-15
Вязкость кажущаяся динамическая при -20°C и скорости сдвига 10 с ⁻¹ , Па · с (MRV)	12,5	43,5	37,0	47,9	17,8	25,2	15,3	18,1

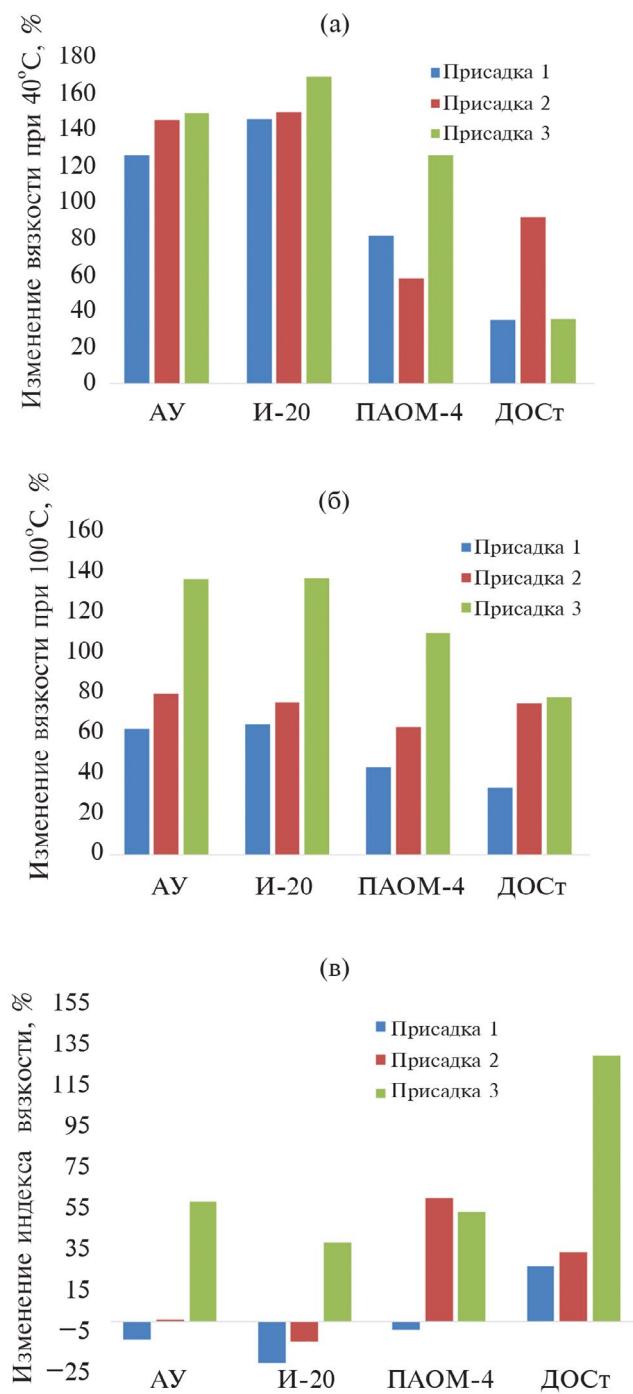


Рис. 2. Зависимость вязкостных характеристик масел различных групп (AY, И-20, ПАОМ-4, ДОСт) от природы присадки (концентрация присадки 1 мас.%).

Таблица 3. Зависимость вязкостных свойств масел от концентрации присадок на примере синтетического масла ПАОМ-4

Показатели	Образец	Содержание присадки в масле ПАОМ-4, мас.%				
		чистое масло	0,45	1,00	2,00	4,00
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	ПАОМ-4 + П1	17,75	22,69	32,19	45,44	—
	ПАОМ-4 + П2		21,55	27,95	52,46	246,09
	ПАОМ-4 + П3		25,48	40,00	87,98	330,39
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	ПАОМ-4 + П1	4,02	5,12	5,77	9,01	—
	ПАОМ-4 + П2		5,01	6,57	13,14	73,01
	ПАОМ-4 + П3		5,56	8,43	16,60	53,28
Индекс вязкости	ПАОМ-4 + П1	127	164	122	184	—
	ПАОМ-4 + П2		170	203	260	350
	ПАОМ-4 + П3		166	194	205	228
Температура застывания, °С	ПАОМ-4 + П1	-71	-74	-73	-53	—
	ПАОМ-4 + П2		-72	-73	-44	-28
	ПАОМ-4 + П3		-75	-73	-45	-25
Вязкость кажущаяся динамическая при температуре -20°C и скорости сдвига 10 с ⁻¹ , Па · с (MRV)	ПАОМ-4 + П1	0,404	0,507	0,738	1,274	—
	ПАОМ-4 + П2		0,538	0,725	1,137	2,900
	ПАОМ-4 + П3		0,779	1,168	37,71	81,500

с умеренно высокой вязкостью. При этом повышение напряжения сдвига способствует снижению вязкости вследствие деагломерации кристаллов и их ориентации в потоке. В случае масла АУ добавление вязкостных присадок приводит к росту как предела текучести, так и эффективной вязкости, указывая на усиление агломерации кристаллов, вероятно, через макромолекулярные цепи, адсорбирующиеся на поверхности кристаллов и связывающие их между собой. Схожий эффект усиления структурообразования наблюдается при добавлении малых количеств макромолекул в разбавленные дисперсии микро- и наночастиц [15].

Введение полимерных присадок в индустриальное масло И-20 приводит к росту эффективной вязкости только в случае присадки П1 (рис. 3б), имеющей наименьшую молекулярную массу, т.е. большее число макромолекул при той же их концентрации. Более высокомолекулярные присадки П2 и П3 не изменяют существенным образом вязкость, т.е. не способствуют и не препятствуют агломерации кристалличес-

кой фазы масла, как, например, происходило бы в присутствии полиэтиленвинилацетата [16].

Масла ПАОМ-4 и ДОСт не кристаллизуются при минус 20°C, демонстрируя ньютоновское поведение (рис. 3в и 3г). При этом добавление полимерных присадок во всех случаях повышает вязкость, но не одинаковым образом. В случае сложноэфирного масла рост вязкости происходит сильнее при введении присадки П2, содержащей большее число стирольных звеньев. Возможно, стирольные звенья способствуют большему разворачиванию макромолекул и, как результат, их более высокой вязкости в растворе. Однако это маловероятно, так как можно ожидать, что термодинамическое взаимодействие ДОСт со стирольными звеньями хуже, чем с бутадиеновыми, из-за большей близости параметров растворимости ДОСт ($17,5 \text{ МПа}^{0,5}$) и полибутадиена ($18,0 \text{ МПа}^{0,5}$), чем ДОСт и полистирола ($21,7 \text{ МПа}^{0,5}$ [15]). Иными словами, возможна ассоциация макромолекул через стирольные звенья из-за их плохого взаимодействия с молекулами сложного эфира, способствующая их большей вязкости в растворе.

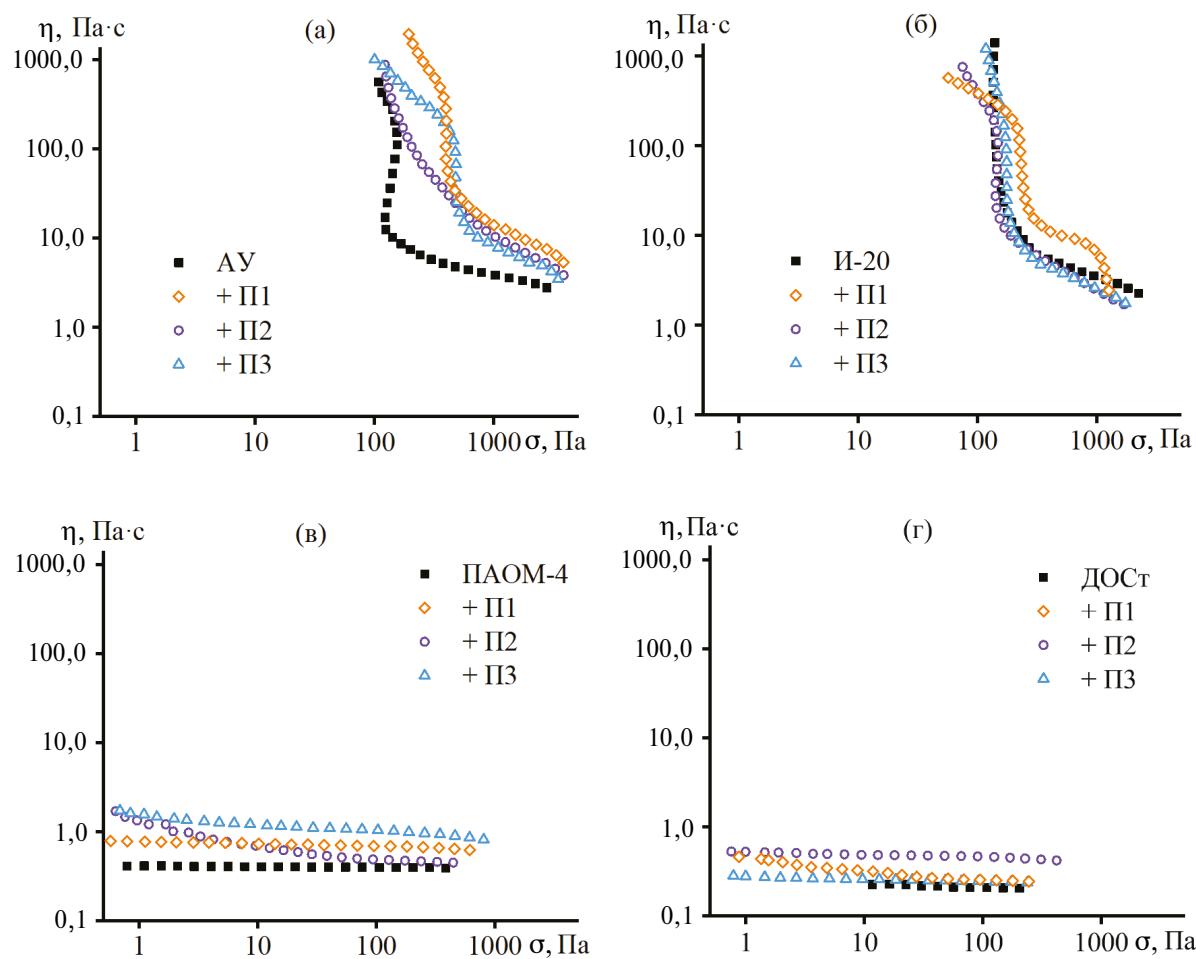


Рис. 3. Зависимости вязкости от напряжения сдвига при -20°C для АУ (а), И-20 (б), ПАОМ-4 (в) и ДОСт (г), содержащих 1% высокомолекулярной присадки.

В случае полиальфаолеинового масла более сильный загущающий эффект оказывает присадка П3, имеющая наиболее высокую молекулярную массу, что и можно было бы ожидать, так как вязкость полимерного раствора возрастает с повышением средней молекулярной массы макромолекул. В то же время высокое содержание стирольных звеньев в П2 приводит к неньютоновскому поведению раствора данной присадки в ПАОМ-4, что также может быть связано с ассоциацией макромолекул и разрушением ассоциатов при росте напряжения сдвига.

В случае присадки П1 рост ее содержания в ПАОМ-4 монотонно повышает вязкость образующегося раствора (рис. 4а). При этом неньютоновское поведение выражено слабо и может быть связано с распутыванием макромолекул,

ориентацией их цепей в потоке и, как следствие, снижением плотности макромолекулярных зацеплений по мере роста напряжения сдвига, как и для обычного концентрированного раствора полимера [14]. Отсутствие структурообразования подтверждается также зависимостями модулей накопления и потерь от угловой частоты, близкими к характерным для максвелловской вязкоупругой жидкости: $G' \sim \omega^{1,4}$ и $G'' \sim \omega^{1,0}$ (рис. 4б). В данном случае более слабая зависимость модуля накопления от угловой частоты, в отличие от максвелловской зависимости $G' \sim \omega^{2,0}$, может быть обусловлена наличием у них двух времен релаксации вследствие блочного строения.

Ситуация принципиально отличается в случае присадки П2, содержащей наибольшее число звеньев стирола (рис. 5а). Низкое содержание П2

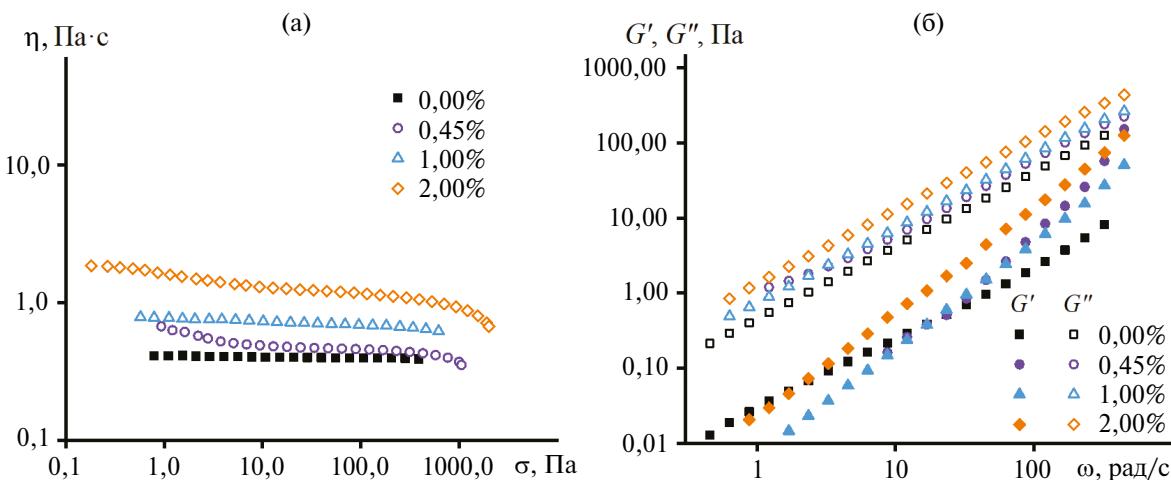


Рис. 4. Зависимости вязкости от напряжения сдвига (а) и модулей накопления и потерь от угловой частоты (б) при -20°C для ПАОМ-4, содержащего разную концентрацию П1.

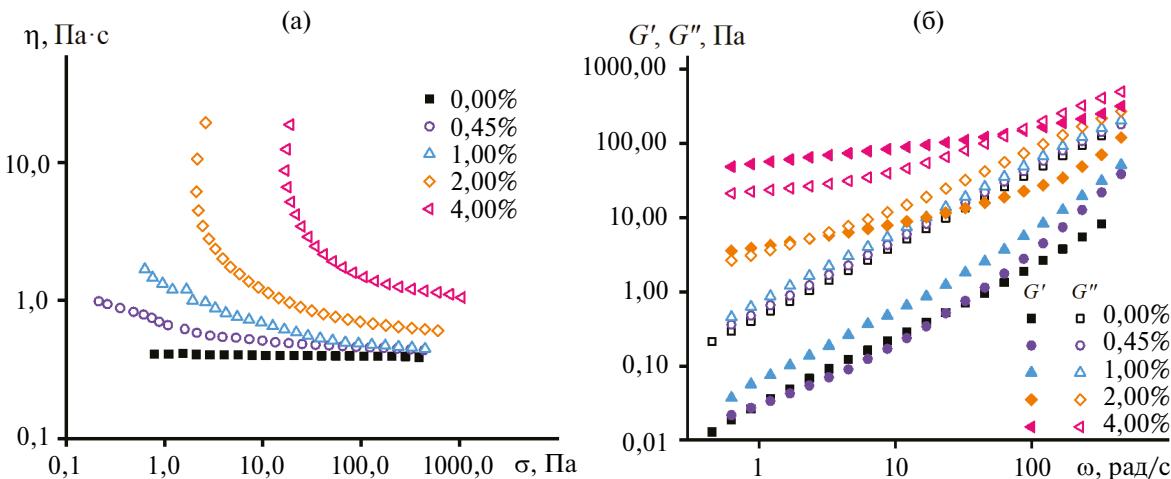


Рис. 5. Зависимости вязкости от напряжения сдвига (а) и модулей накопления и потерь от угловой частоты (б) при -20°C для ПАОМ-4, содержащего разную концентрацию П2.

приводит к неニュтоносскому поведению, которое усиливается по мере роста содержания макромолекул с переходом к вязкопластичности при их концентрации 2%. Такое поведение указывает на ассоциацию макромолекул с образованием пространственной структурной сетки при их высоком содержании. При этом предел текучести, равный 2,1 и 17 Па при содержании П2 2 и 4% соответственно, отвечает прочности структурной сетки ассоциатов. Более высокие сдвиговые напряжения разрушают ассоциаты, приводя к резкому падению вязкости. Наличие структурной сетки в концентрированных растворах подтверждается частотными зависимостями динамических модулей (рис. 5б). При содержании П2

0,45–1% растворы демонстрируют жидкоподобное поведение ($G'' > G'$), тогда как 2–4% присадки приводят к их упругому отклику при низких угловых частотах, когда $G' > G''$. Твердоподобное поведение появляется благодаря пространственной сетке ассоциатов, тогда как повышение угловой частоты приводит к росту динамических модулей и преобладанию потерь над упругостью вследствие доминирования динамики переплетенных макромолекулярных цепей в определении общей вязкоупругости системы. Иными словами, высокие частоты деформации повышают вклад в вязкоупругость физических зацеплений, маскируя на их фоне слабые супрамолекулярные взаимодействия ассоциирующих макромолекул.

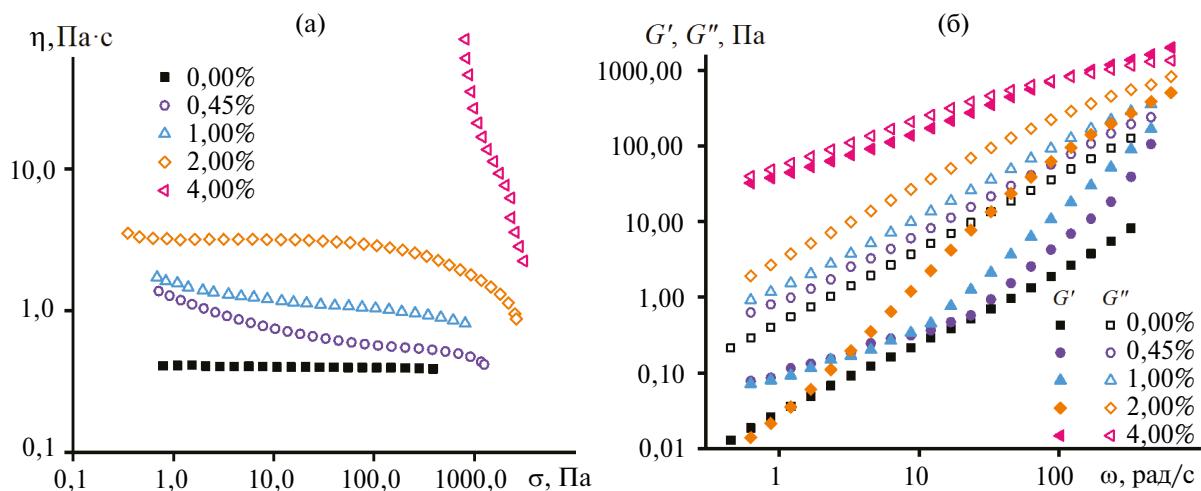


Рис. 6. Зависимости вязкости от напряжения сдвига (а) и модулей накопления и потерь от угловой частоты (б) при -20°C для ПАОМ-4, содержащего разную концентрацию П3.

Наиболее высокомолекулярная присадка П3 оказывает качественно схожее действие на реологию ПАОМ-4: содержание П3 от 0,45 до 2% повышает вязкость без заметной ассоциации макромолекул (рис. 6), тогда как введение 4 мас.% присадки приводит к вязкопластичности и упругому отклику масла при низких угловых частотах. Таким образом, все полимерные присадки действуют на реологию ПАОМ-4 при низкой температуре качественно схоже: повышение вязкости без структурообразования при малом содержании макромолекул и структурирование масла с появлением предела текучести и низкочастотным упругим откликом при высоком содержании присадки. При этом структурирование происходит вследствие ассоциации макромолекул. Следует отметить, что в случае концентрированных систем не удалось получить раствор, содержащий 4% П1. Иными словами, структурирование данного полимера может протекать наиболее сильно, приводя в итоге к его нерастворимости при данном содержании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, была изучена зависимость вязкостных свойств смазочных композиций от введения в состав минеральных и синтетических масел сополимеров бутадиена со стиролом различной молекулярной массы и содержания стирольных звеньев. Все исследуемые присадки проявили способность к увеличению вязкости масел. Показано, что увеличение мо-

лекулярной массы присадок приводит к увеличению вязкости во всем исследуемом интервале температур, а также способствует росту индекса вязкости масел, позволяя им лучше адаптироваться к перепадам температур, обеспечивая тем самым легкий холодный пуск и стабильную защиту при нагреве. Введение присадок в концентрациях, превышающих 2–3 мас.%, приводит не только к увеличению индекса вязкости, но и к значительному повышению температуры застывания масла, что может значительно ограничивать область применения таких смазочных композиций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов и О.П. Паренаго являются членами редакционной коллегии журнала «Нефтехимия», другие авторы не имеют сведений, требующих раскрытия.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лядов Антон Сергеевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9969-7706>

Кочубеев Александр Александрович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5760-8453>

- Анисимов Алексей Евгеньевич*, студент, ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-2084-1036>
- Ильин Сергей Олегович*, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7947-8845>
- Карпов Глеб Олегович*, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6838-5109>
- Жигарев Всееволод Александрович*, к.х.н., н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7480-7494>
- Паренаго Олег Павлович*, д.х.н., г.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4869-4035>
- СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**
1. *Stambaugh R., Kinker B.* Viscosity Index Improvers and Thickeners. In: Chemistry and Technology of Lubricants, Eds. R. Mortier, M. Fox, S. Orszulik. Springer, Dordrecht, 2010.
https://doi.org/10.1023/b105569_5
 2. *Müller H.G.* Mechanism of action of viscosity index improvers // Tribology Intern. 1978. V. 11, I. 3. P. 189–192.
[https://doi.org/10.1016/0301-679X\(78\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0301-679X(78)90006-3)
 3. *Covitch M., Trickett K.* How polymers behave as viscosity index improvers in lubricating oils // Advances in Chem. Engineering and Science. 2015. V. 5, № 2. P. 134–151.
<https://doi.org/10.4236/aces.2015.52015>
 4. *Liao W., Ju C., Zhao Q., Lou W., Wang X., Zhang S.* Synthesis and properties study of a multifunctional polymethacrylate viscosity index improver // ACS Applied Engineering Materials. 2025. V. 3, № 1. P. 108–117.
<https://doi.org/10.1021/acsaenm.4c00624>
 5. *Marsden K.* Literature review of OCP viscosity modifiers // Lubrication Science. 1989. V. 1, I. 3. P. 265–280.
<https://doi.org/10.1002/lsc.3010010304>
 6. *Петрухина Н.Н., Цветков О.Н., Максимов А.Л.* Гидрированные сополимеры стирола и диенов как загущающие присадки к смазочным маслам (обзор) // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, № 9. С. 1091–1103.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819090019>
[*Petrukhina N.N., Tsvetkov O.N., Maksimov A.L.* Hydrogenated styrene–diene copolymers as thickening additives to lubricating oils // Russ. J. of Applied Chemistry. 2019. V. 92. P. 1179–1189.
[https://doi.org/10.1134/S1070427219090015\]](https://doi.org/10.1134/S1070427219090015)
 7. *Huang H.-M., Liu I.-C., Tsiang R.* Studies of hydrodynamic properties for characterizing star-shaped poly(ethylene-co-propylene) // Polymer. 2005. V. 46, I. 3. P. 955–963.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.102>
 8. *Martini A., Ramasamy U.S., Len M.* Review of viscosity modifier lubricant additives // Tribol. Lett. 2018. V. 66. ID 58.
<https://doi.org/10.1007/s11249-018-1007-0>
 9. *Ver Strate G., Struglinski M.J.* Polymers as lubricating-oil viscosity modifiers. In: Polymers as Rheology Modifiers. Eds. D.N. Schulz, J.E. Glass. Am. Chem. Soc. Washington, 1991.
 10. *Carfora R., Notari M., Assanelli G., Caramia S., Nitti A., Pasini D.* Thermoresponsive polymers as viscosity modifiers: innovative nanoarchitectures as lubricant additives // ChemPlusChem. 2025. V. 90. e202400611.
<https://doi.org/10.1002/cplu.202400611>
 11. *González Cortes P., Araya-Hermosilla R., Wrighton-Araneda K., Cortés-Arriagada D., Picchioni F., Yan F., Rudolf P., Bose R.K., Quero F.* Effect of intermolecular interactions on the glass transition temperature of chemically modified alternating polyketones // Mater. Today Chem. 2023. V. 34. ID 101771.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101771>
 12. *Коршак В.В., Виноградова С.В.* Зависимость термостойкости полимеров от их химического строения // Успехи химии. 1968. Т. 37, № 11. С. 2024–2069.
[*Korshak V.V., Vinogradova S.V.* Dependence of thermal stability of polymers on their chemical structure // Russ. Chem. Rev. 1968. V. 37. P. 885–906.
[https://doi.org/10.1070/rcc1968v037n11abeh001712\]](https://doi.org/10.1070/rcc1968v037n11abeh001712)
 13. *Yadykova A.Y., Ilyin S.O.* Compatibility and rheology of bio-oil blends with light and heavy crude oils // Fuel. 2022. V. 314. ID 122761.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122761>
 14. *Ilyin S.O.* Structural rheology in the development and study of complex polymer materials // Polymers. 2024. V. 16, I. 17. ID 2458.
<https://doi.org/10.3390/polym16172458>
 15. *Карпов Г.О., Моронцев А.А., Ильин С.О., Султанова М.У., Самойлов В.О., Бермесhev М.В.* Синтез сополимеров этилена с винилацетатом путем радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи // Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96, № 1. С. 60–68.
[*Karpov G.O., Morontsev A.A., Ilyin S.O., Sultanova M.U., Samoilov V.O., Bermeshev M.V.* Synthesis of ethylene–vinyl acetate copolymers by reversible addition–fragmentation chain-transfer radical polymerization // Russ. J. of Applied Chemistry. 2023. V. 96. P. 50–58.
[https://doi.org/10.1134/S1070427223010081\]](https://doi.org/10.1134/S1070427223010081)
 16. *Hansen C.M.* Hansen solubility parameters: a user's handbook. Boca Raton: CRC Press, 2007. 519 p. ISBN 0-8493-7248-8