

ISSN 0028-2421

Том 64, Номер 6

Ноябрь–Декабрь 2024



# НЕФТЕХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 64, номер 6, 2024

---

---

Современные промышленные и альтернативные методы получения алкиламинов (обзор) <i>О. С. Дементьева, А. В. Борисов, С. Д. Баженов</i>	509
Ионные жидкости в качестве промоторов гидратообразования (обзор) <i>М. С. Кудрявцева, А. Н. Петухов, Д. Н. Шаблыкин, Е. А. Степанова</i>	545
Разделение промышленных аммиаксодержащих газовых смесей с помощью полимерных мембран (обзор) <i>В. Е. Рыжих, Н. А. Белов, Э. Г. Новицкий, Т. С. Анохина, S. Banerjee, С. Д. Баженов</i>	557
Карбонилирование диметилового эфира с использованием катализаторов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты и ее солей (обзор) <i>В. А. Остроумова, А. Л. Максимов</i>	582
Самоконденсация циклогексанона в среде азота и водорода в присутствии катализаторов на основе сульфирированных пористых ароматических каркасов <i>Л. А. Куликов, Ш. Лян, Н. А. Синикова, А. Л. Максимов</i>	600
Получение CO и CH <sub>4</sub> по реакции гидрирования CO <sub>2</sub> в условиях катализа в низкотемпературной плазме <i>О. В. Голубев, А. Л. Максимов</i>	611
Зависимость состава, строения и морфологии частиц активного компонента Ni–Mo–W-катализаторов гидроочистки от условий процесса сульфидирования <i>П. П. Мухачева, К. А. Надеина, Ю. В. Ватутина, С. В. Будуква, В. П. Пахарукова, М. А. Панафидин, Е. Ю. Герасимов, О. В. Климов, А. С. Носков</i>	621
Простые алкиловые эфиры глицерина как компоненты дизельных топлив <i>В. А. Лаврентьев, М. У. Султанова, Д. Н. Рамазанов, В. О. Самойлов, Т. И. Столоногова, Ю. В. Кожевникова, Е. А. Чернышева, В. М. Капустин</i>	633
Повышение тропикостойкости уреатных пластичных смазок <i>А. С. Лядов, А. А. Кочубеев, Ю. В. Костина, Во Тхи Ле Куен, Фам Даи Зыонг</i>	645
Капиллярные колонки, приготовленные на основе модифицированного органическими основаниями поли(1- trimетилсилил-1-пропина), для анализа товарного (целевого и технического) n-бутана <i>Е. Ю. Яковлева, Ю. В. Патрушев</i>	653

---

---

УДК 544.43:544.47

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ И АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛАМИНОВ (ОБЗОР)

© 2024 г. О. С. Дементьева<sup>1,\*</sup>, А. В. Борисов<sup>1,2</sup>, С. Д. Баженов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva РАН, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>НИУ Российской государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: dementyeva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19 ноября 2024 г.

После доработки 5 декабря 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

В обзоре проведен анализ современной научно-технической литературы, посвященной традиционным промышленным методам и новым альтернативным способам получения аминов, в частности, алкиламинос, с применением гетерогенных и гомогенных катализаторов. Рассмотрены основные направления превращения углеродсодержащих молекул при взаимодействии с аммиаком и другими азотсодержащими соединениями в амины различной степени замещенности. Выделены основные подходы к дизайну и получению катализаторов синтеза аминов. Освещены основные проблемы альтернативных способов их производства. Продемонстрирована возможность вовлечения в синтез алкиламинос техногенного диоксида углерода как одного из компонентов комплекса технологий улавливания, утилизации и хранения углерода (carbon capture, utilization and storage — CCUS).

**Ключевые слова:** амины, гетерогенный катализ, гомогенный катализ, переработка диоксида углерода

DOI: 10.31857/S0028242124060016, EDN: MGZVQA

### СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АСТ — аспартатаминотрансфераза  
ДМА — диметиламин  
ДМЭ — диметиловый эфир  
ДМСО — диметилсульфоксид  
ДМФА — диметилформамид  
ММА — монометиламин  
ПАВ — поверхностно-активные вещества  
СФТ — синтез Фишера–Тропша  
ТМА — trimetilamin  
ADH — алкоголь дегидрогеназа  
ALA — аланин

ALADH — аланиндинегидрогеназа  
CNT — углеродные нанотрубки  
IPA — индол-3-пропионовая кислота  
МeTHF — 2-метилтетрагидрофуран  
NADH — восстановленная форма никотинамида аденин динуклеотида  
NAD — никотинамид аденин динуклеотид  
CCUS — улавливание, использование и хранение углерода (carbon capture, utilization and storage)  
PYR — пиразин  
TEMPO — (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил  
w-TA — w-трансаминаза

Объем мирового рынка аминов по разным оценкам составляет от 15.42 до 17.11 млрд долларов США в 2023–2024 гг. и продолжает расти [1, 2]. Импорт аминов в Россию в 2023 г. достиг 93.6 тыс. т, что 2.1 раза превысило показатели 2022 г. [3]. Поскольку с 2022 г. страны ЕС наложили санкцион-

ный запрет на поставки в Россию ряда аминов, их недостаток компенсируется импортом из Индии и Китая. Однако целесообразным представляется обеспечение импортонезависимости в производстве аминов для ряда отраслей, в которых потребность в аминах критична.

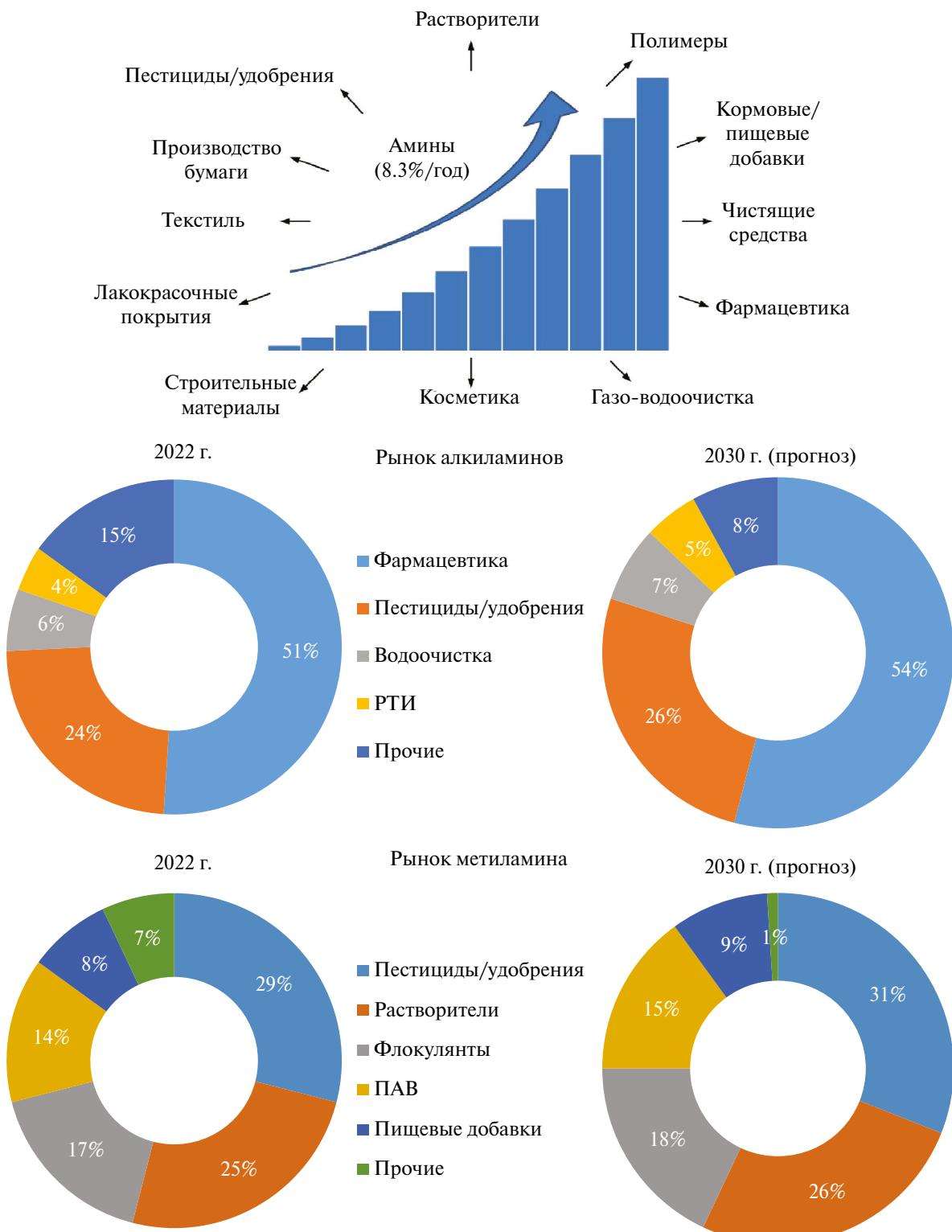


Рис. 1. Потребность в аминах в 2022 г. и прогнозируемое потребление по состоянию на 2032 г. (адаптировано из [4]).

Амины имеют довольно широкий спектр применения, а их рынок обладает тенденцией к росту порядка 8.3% ежегодно [4]. Преимущественно они используются в качестве промежуточных соединений в производстве функциональных продуктов, таких как добавки к маслам и топливам [5, 6], полиамидные смолы [7, 8], адгезионные присадки и эмульгаторы для битума [9–13], смолы и добавки для целлюлозно-бумажной промышленности [14–16], отвердители эпоксидных смол [17–19], активаторы отбеливания [20, 21], хелаты и хелатирующие агенты [22, 23], в переработке металлических руд [24], в качестве поверхностно-активных веществ и эмульгаторов, смягчителей тканей [25–27], фунгицидов [28, 29]. Помимо этого, амины находят применение в производстве красителей [30, 31], пестицидов [32, 33], полимеров (в том числе полиамидов и полиуретанов) [34, 35], ингибиторов коррозии [36, 37], флотореагентов [38, 39], абсорбентов [40–42], лекарственных средств [43, 44], ускорителей вулканизации и антиоксидантов [45, 46]. Среди аминов алкиламины находят широкое применение в различных высокотехнологичных отраслях промышленности и специализированных областях, таких как производство резины, красок и покрытий, агрохимия, очистка воды, фармацевтика и многие другие. Благодаря универсальности и многофункциональности алкиламинов спрос на них постоянно возрастает: производственная мощность по алкиламинам в Европе, Северной Америке, Азии, Южной Америке, Африке и на Среднем Востоке в 2022 г. суммарно составила 2000–2500 тыс. т и продолжает расти [47, 48]. Потребность в метиламине в 2022 г. при этом составила 650 тыс. т, причем тенденция к увеличению спроса оценивается в 4.21% ежегодно [49]. Доля рынка алкиламинов в целом и метиламина в частности по конечным потребителям по состоянию на 2022 г. и его прогноз на 2032 г. представлена на рис. 1 [4, 47].

## МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛАМИНОВ

Основным способом получения метиламинов до настоящего времени остается их синтез из спиртов. Данный метод нашел широкое промышленное применение, однако в ходе его реализации невозможно селективное получение первичных аминов из-за их высокой реакционной способности в процессах последующего алкилирования [50]. Обширный интерес в этой связи представляет собой повышение

эффективности различных способов получения аминов с помощью специфических методов, позволяющих сместить равновесие реакции в сторону образования продуктов заданной структуры и степени замещенности: гетерогенный электрокатализ [51], ферментативный [46] и молекулярный катализ [52, 53], получение аминов из олефинов при их взаимодействии с аммиаком или аминами [54–57], либо в совмещенном процессе превращения синтез-газа с добавкой аммиака по методу Фишера–Тропша [58–60] или в варианте его реализации, при котором монооксид углерода в составе сырьевого газа заменен на CO<sub>2</sub> [60–62]. Основными отличительными особенностями рассматриваемых подходов являются применяемые типы каталитических систем и условия осуществления процесса, варьирующихся от стандартных, подразумевающих температуру, не превышающую 20°C, и атмосферное давление, до довольно жестких режимов, при которых температура и давление могут превышать 300°C и 200 бар соответственно.

Все перечисленные подходы обладают недостатками, затрудняющими их коммерциализацию: низкая степень превращения сырья, быстрая потеря активности катализаторов, необходимость применения растворителей для осуществления реакции и благородных металлов в качестве активных компонентов и т.д. С другой стороны, возможность достижения 100% селективности по целевым соединениям или ограничения последующего алкилирования первичных аминов, мягкие условия осуществления реакции для большинства способов и повышение добавленной стоимости продуктов реакции привлекает большое внимание и стимулирует исследования, направленные на повышение эффективности альтернативных подходов к получению аминов для последующей реализации их в промышленном масштабе.

### Синтез алкиламинов из спиртов

Получение метиламинов из спиртов представляет собой хорошо изученный процесс восстановительного аминирования, протекающий в присутствии металлсодержащего катализатора на носителе при температуре от 150 до 210°C и давлении от 18 до 200 бар [63, 64]. Реакцию, как правило, осуществляют в присутствии водорода для поддержания активности катализатора [50]. Основным недостатком данного процесса яв-

ляется термодинамически более выгодное образование триметиламинов, тогда как рынок потребления в основном сосредоточен наmono- и диметиламинах [65].

Интересно отметить, что до 2000-х гг. вторым существенным недостатком процесса являлась невозможность получения сырья для его осуществления из нефти и газа напрямую (рис. 2). В связи с этим некоторые производители метиламинов из соображений доступности и экономической эффективности заменяли спирты на альдегиды или кетоны, например ацетальдегид или ацетон [66]. При использовании таких продуктов в качестве исходных соединений потребность в водороде превышала стехиометрически требуемое количество, что способствовало возникновению дополнительных затрат на производство.

В качестве катализаторов превращения спиртов в амины в присутствии аммиака могут применяться системы на основе неблагородных

металлов, например Ni или Co, нанесенных на цеолиты или оксиды алюминия и кремния [67]. Однако, несмотря на высокую степень превращения спиртов в их присутствии, они демонстрируют довольно низкую селективность по первичным аминам и малую активность при давлениях до 10 бар, что является существенным препятствием к их применению. В этой связи наибольшее распространение для восстановительного аминирования спиртов получили катализаторы на основе цеолитов, в присутствии которых конверсия исходного сырья составляет не менее 25% и может достигать практически исчерпывающих значений при селективностях по монометиламину, превышающих 60% в расчете на углерод превращенного спирта (чаще всего метанола) [68]. Основной интерес исследований в настоящее время сосредоточен на повышении эффективности процесса превращения спиртов в метиламины и сконцентрирован на установлении влияния природы цеолита на степень превращения реагентов и общее распределение продуктов реакции.

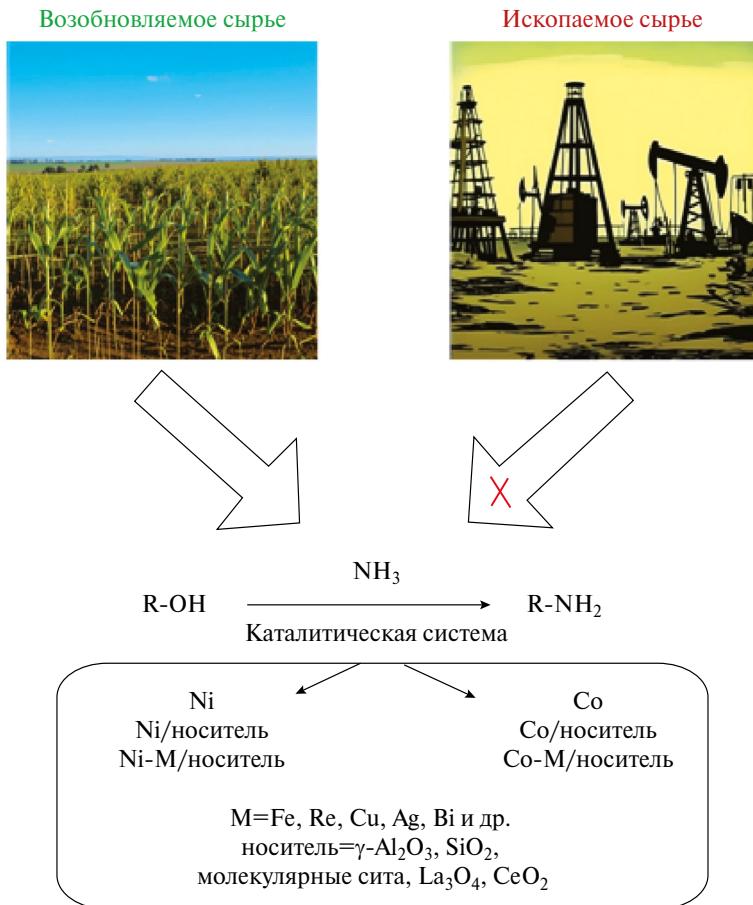


Рис. 2. Сырье, полупродукты и катализаторы процесса получения аминов из спиртов (адаптировано из [67]).

Так, например, оценка каталитических свойств мелкопористых молекулярных сит с различной топологией каркаса в синтезе метиламинов при 400°C и атмосферном давлении показала, что наиболее высокую конверсию метанола наблюдали в присутствии цеолитов H-rho, H-UZM и H-ZZS (79–93%) при суммарной селективности в отношении образования MMA и DMA 88–92%, причем селективность катализаторов H-rho и H-ZZS по монометиламину достигала 31–39% [68]. Прочие типы цеолитов (SAPO, MCM) даже при условии достижения схожей селективности по целевым продуктам реакции не обеспечивали высоких степеней превращения исходного спирта. С другой стороны, высокоеффективные мелкопористые цеолиты быстро теряли свою активность, в то время как силикоалюмофосфатные материалы, не имеющие сильных кислотных центров, проявляли высокую стабильность, однако не обладали нужной активностью для их применения в качестве катализаторов аминирования.

Применение специфического подхода к синтезу SAPO-34 для получения цеолита со строгой иерархией пор и контролируемой силой кислотных центров позволило получить материалы с пластинчатой структурой, проявляющих высокую активность в реакции получения метиламинов из метанола при 330–380°C и атмосферном давлении [69]. В частности, была установлена возможность синтеза MMA и DMA с селективностью 83% при степени превращения сырья 34–51%. Повышение температуры реакции до 380°C способствовало увеличению конверсии метанола до 82% с одновременным незначительным снижением селективности по целевым продуктам до 81.5%. Основными сопродуктами, полученными в присутствии разработанных каталитических систем, являлись TMA и ДМЭ, образующиеся с селективностью 8.4–14.4 и 3.8–8.1% соответственно.

При формировании катализаторов со структурой SAPO-34 путем модификации отработанных катализаторов промышленного синтеза олефинов из спиртов установлена возможность повышения их активности в отношении образованияmono- и диметиламина путем увеличения кислотности цеолитов [70]: конверсия метанола в их присутствии составляла более 90% при селективности по целевым продуктам 88%. Кроме того, было обнаружено, что применение в каче-

стве этапа формирования катализатора его предварительной гидротермальной обработки при 700–800°C позволяет увеличить селективность системы по MMA и DMA до 95% при некотором снижении общей активности контактов.

Управление селективностью процесса в присутствии цеолитов SAPO возможно также за счет его модификации структурно-направляющим агентом, например модифицированием N,N'-диметилэтилендиамином в различных концентрациях [71]. Введение структурного агента в состав цеолита позволило значительно снизить температуру осуществления процесса, при которой достигается степень превращения сырья порядка 80%: ее значение уменьшалось от 380 до 300°C с сохранением суммарной селективности по MMA и DMA на уровне 85%. Уменьшение температуры синтеза до 260°C приводило к снижению конверсии метанола до 33–50%, однако селективность по метиламину при этом возрастала от 26 до 42% при одновременном подавлении образования триметиламина с 12.5 до 4.6%.

Изучение возможности подавления образования триметиламинов в присутствии цеолитного катализатора Al-RUB-41, полученного термической обработкой слоистого силиката RUB-39 при варировании способа введения алюминия в структуру с образованием материала с жесткой иерархией пор, проведено в [72]. В процессе аминирования метанола при 300–340°C было показано, что уменьшение соотношения Si/Al для цеолита от 160 до 20 способствует увеличению активности катализатора: конверсия метанола возрастала от 82 до 91% при незначительном снижении селективности по первичным и вторичным аминам от 85 до 82%, а ограничение степени превращения сырья до 64% путем снижения температуры реакции позволяло увеличить селективность по MMA и DMA до 88%.

Методы управления селективностью процесса аминирования спиртов путем применения специфических каталитических систем, обсуждающиеся в [73], позволили установить факторы, определяющие активность металлических катализаторов для прямого аминирования спиртов, путем объединения микрокинетического моделирования и каталитических экспериментов. Авторы предлагают модель, согласно которой каталитическая активность контактов в основном определяется энергией адсорбции

кислорода, то есть оксофильной природой металлического катализатора, и объясняют низкие селективности систем по первичным аминам образованием связи C–N на их поверхности между двумя N-содержащими промежуточными соединениями  $\text{CH}_3\text{NH}$  и  $\text{CH}_2\text{NH}$ . Низкий энергетический барьер образования этой связи обеспечивает конкуренцию с реакцией гидрирования аминного промежуточного продукта и подавляет селективность катализатора по первичному амину. Оксофильные металлы обеспечивают более высокие энергетические барьеры образования связи C–N и, следовательно, лучшую селективность в отношении первичных аминов. По результатам полученных данных показана невозможность достижения направленного смещения селективности реакции по первичным аминам в присутствии катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd), что не вполне согласуется с результатами, полученными другими научными группами [74, 75]. В исследовании [75] установлена высокая селективность систем на основе рutenия в реакции аминирования при использовании в качестве сырья вторичных спиртов в достаточно мягких условиях ( $140\text{--}160^\circ\text{C}$ , 1–6 бар, Ru/SiO<sub>2</sub>). В частности, наибольшие выходы первичных аминов были получены при превращении циклопентанола и циклогексанола: 93 и 80% соответственно. Для 2-бутанола и 2-пентанола выход целевых продуктов составил 76%, для изопропанола — 73%.

Увеличение производительности катализаторов на основе Ru и Ir по первичным аминам возможно путем подавления образования TMA за счет проведения реакции в среде растворителя [76]. Такой способ осуществления реакции действительно способствует значительному смещению селективности процесса в сторону образования MMA. Например, авторами [77] была показана активность палладиевого комплекса при аминировании спиртов различной структуры в среде толуола или воды: реакция 1-гексанола с аммиаком протекала с конверсией 87.5% и выходом 1-гексиламина, равным 63%, в случае конверсии 1-пентанола достигали 61%-го выхода 1-пентиламина.

Еще одним способом контроля селективности процесса по целевым продуктам синтеза является использование технологии мембранныго извлечения образующейся в ходе реакции воды [78]. При использовании трубчатых мембран Na-LTA и K-LTA в качестве материалов для селективного разделения была показана возможность смещать селективность реакции превращения метанола по продуктам реакции в присутствии узкопористого цеолитного катализатора H-SSZ-13 при  $350^\circ\text{C}$ , осуществляющей в вертикальном трубчатом мембранным реакторе. Замена ионов Na на K приводит к сужению пор с 4 до 3 Å, что сопровождается повышением разделительной способности для смесей H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O/MeOH. Поскольку в узкопористом цео-

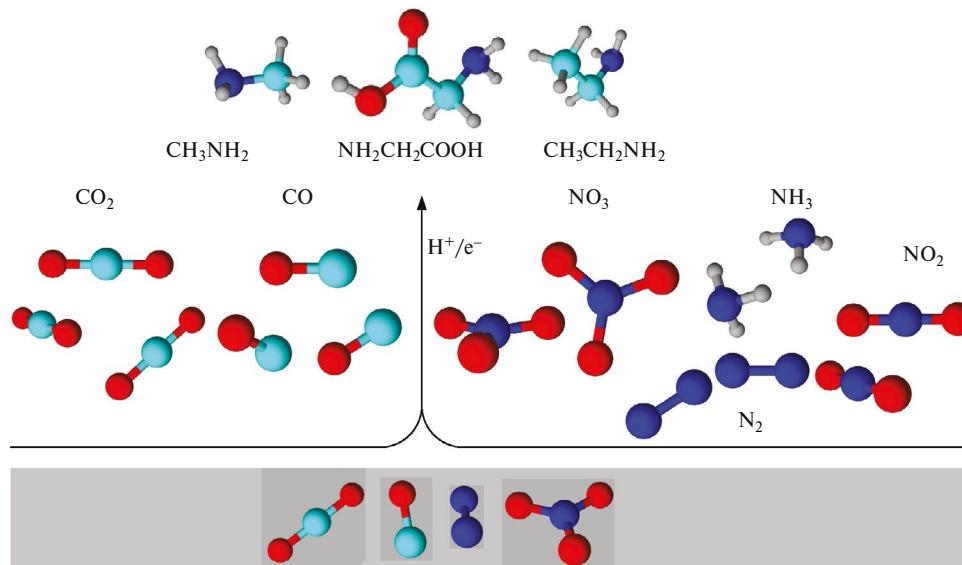


Рис. 3. Совместное восстановление оксидов углерода и азотсодержащих соединений с образованием аминов (адаптировано из [51]).

литном катализаторе H-SSZ-13 термодинамически более благоприятный ТМА не образуется по причине стерических затруднений, продуктами аминирования являются моно- и диметиламин. В результате замены ионов К на Na была показана возможность повышать выход MMA от 14 до 40%, тогда как использование K-LTA приводит к увеличению образования DMA от 51 до 75%.

Прямое аминирование спиртов аммиаком является промышленно развитым процессом получения первичных аминов (свои решения в данном направлении предлагают лидеры химической индустрии: Akzo Nobel, BASF, Dow, Eastman, Huntsman, SOLVAY, Arkema, INEOS, KAO, Taminco и Clariant [4]), для которого разработаны эффективные каталитические системы. Тем не менее полное понимание влияния различных факторов на селективность образования целевого продукта с определенной степенью замещения, особенно в аспекте формирования катализаторов с моноселективными активными центрами, до сих пор остается предметом обширных исследований.

### Гетерогенный электрокатализ

Образование аминов в ходе гетерогенного электрокатализа происходит путем образования C–N-связей в ходе совместного восстановления CO<sub>2</sub> или CO и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub> или NH<sub>3</sub> [51]. В этих реакциях промежуточные продукты, об-

разующиеся при электрохимическом восстановлении оксидов углерода, взаимодействуют с азотистыми соединениями, которые либо соадсорбированы на электроде, либо находятся в растворе (рис. 3).

Электрокатализ привлекает все большее внимание из-за потенциальной простоты его осуществления, поскольку для него требуется минимальный набор аппаратуры и реагентов, а также возможности управления скоростью реакции и ее селективностью с помощью подаваемого напряжения и применяемого катализатора. Образование C–N-связи может протекать через так называемую стадию “активации” связей в соединениях азота и углерода при температурах 400–500°C на радикалсодержащих аллильных интермедиатах, причем ключевым аспектом является образование аллильного радикала (“активированного” углерода) и =NH-фрагмента (рис. 4).

Образование связи азот–углерод также может протекать в более мягких условиях посредством восстановительного аминирования с промежуточным образованием альдегидов с электрофильным углеродным центром [79, 80]. В качестве альтернативного пути спирт может быть каталитически дегидрирован до альдегида с последующим аминированием, в результате чего происходит образование иминного промежуточного продукта, гидрирование которого приводит к образованию первичного амина [51]. Лимити-

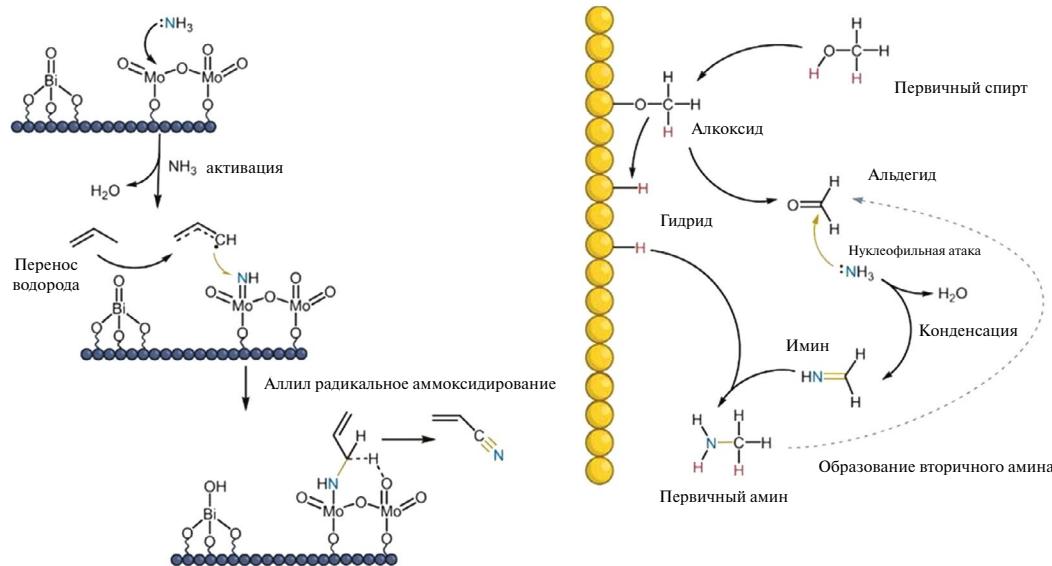


Рис. 4. Примеры путей образования связей C–N в гетерогенном катализе (адаптировано из [51]).

рующей стадией процесса является превращение спирта в соответствующий альдегид.

Гетерогенный электрокатализ, как правило, применяют для получения довольно специфичных аминов [81–83], однако в некоторых работах описаны исследования, направленные на получение алкиламинов [84, 85].

Авторами [81] проведен обзор электрокаталитических методов получения азотсодержащих соединений с использованием  $\text{CO}_2$  в качестве углеродсодержащего соединения и различных источников NH-фрагмента (аммиак, амины, азот, нитрат- и нитрит-ионы и т.д.) с получением энантиоселективных соединений с C–N-связью и выходом, достигающим 100%.

В работе [82] показана возможность получения затрудненных первичных и вторичных аминов посредством протон-связанного переноса электрона электрохимическим методом. К примеру, при 20°C на цинковом катоде и графитовом аноде в среде растворителя ДМСО и электролита  $\text{Et}_4\text{NCl}$  при силе тока 5 мА был получен 4-(1-амино-1-фениламил)пиридин с выходом 84%.

Электрохимическое гидрирование нитроарomaticеских соединений в ариламины, изученное в [83], проводили в водном растворе щелочи на катоде с использованием в качестве катализатора меди в виде шпинели  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  на пористом никеле, которая затем была восстановлена до активной формы  $\text{Cu}^0$ . В роли источника водорода для восстановления  $\text{NO}_3^-$ -группы до  $\text{NH}_2^-$ -группы выступала вода. Гидрирование *n*-нитрофенола в *n*-аминофенол при плотности тока 240 мА/см<sup>2</sup> протекало с конверсией 96% и селективностью 97%, измеренная эффективность по току составила 89%.

Исследования авторов [84] посвящены получению аминов посредством электрохимического гидрирования алифатических нитрилов в достаточно мягких условиях. В качестве источника водорода использовали воду, гидрирование проводили в водном растворе  $\text{KHCO}_3$ , насыщенном диоксидом углерода или аргоном, на медном катализаторе. Установлено, что присутствие  $\text{CO}_2$  в реакционной среде подавляет превращение образующегося первичного амина во вторичный и третичный за счет стабилизации гидрогенизированной  $\text{NH}_2$ -группы, что позволяет получать бутил- и пентиламин из соответствующих

нитрилов с селективностью 94–98% при выходе 90–95%.

Еще один способ электрохимического обратимого гидрирования нитрилов до аминов предложен в работе [85]. Гидрирование  $\text{CH}_3\text{CN}$  до  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  осуществляли в присутствии промышленного катализатора на основе платиновой черни при комнатной температуре. Авторы отмечают, что, несмотря на отсутствие воздействия высоких температур и давлений, скорость образования этиламина составила 93.14 ммоль/м<sup>2</sup> ч при селективности его образования, равной 100%.

В цикле работ [86–88] рассматривается способ утилизации  $\text{CO}_2$  электрохимическим восстановительным N-метилированием на молекулярном катализаторе, состоящим из молекул  $\beta$ -тетрааминофталоцианина кобальта, нековалентно закрепленных на многослойных углеродных нанотрубках ( $\text{CoPc-NH}_2/\text{CNT}$ ) в водном растворе гидрокарбоната калия с высоким выходом конечного амина. Использование в качестве источника азота нитрата калия позволяет осуществлять реакцию с получением метиламина при атмосферном давлении и комнатной температуре [86]. При этом электрохимическое восстановление  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_3^-$  сначала протекают независимо, пока не образуются  $\text{HCHO}$  и  $\text{NH}_2\text{OH}$ . Затем адсорбированный  $\text{HCHO}$  быстро подвергается нуклеофильной атаке  $\text{NH}_2\text{OH}$  с образованием формальдоксима, который затем электрохимически восстанавливается до N-метилгидроксиламина, а затем до метиламина. Выход метиламина при парциальной плотности тока 3.4 мА/см<sup>2</sup> составил 13%, каталитическая эффективность ячейки сохранялась в течение 16 ч. Процесс проводили при атмосферном давлении и комнатной температуре. Если же в качестве азотсодержащего соединения применяется метиламин, то конечным единственным продуктом реакции будет являться диметиламин [89].

Электрокатилическое восстановление диоксида углерода и нитрата калия через образование промежуточного ацетальдоксима с получением этиламина рассмотрено в работе [90]. Процесс осуществляли в нейтральном водном растворе на наноразмерном медном катализаторе при атмосферном давлении и комнатной температуре при разнице потенциалов 1 В, медный катализатор получали восстановлением частиц  $\text{CuO}$  размером 8 нм в условиях электролиза. В отличие

от предыдущей серии работ, где обсуждался синтез метиламина, авторы настоящего исследования сообщают о крайне низком выходе этиламина (0.36%) даже после пяти часов осуществления электролиза.

Возможность получения аминов из амидов электрохимическим гидрированием N,N-диметилформамида в триметиламин в водном и в безводном растворах на медном катоде при комнатной температуре и атмосферном давлении изучена в [91]. Максимум восстановления ДМФА наблюдали на медном электроде, что подтвердило катализическую активность меди, а также ее высокую селективность по отношению к ТМА. При температуре 50°C конверсия ДМФА в водном растворе достигла 97% при селективности по ТМА 86% с образованием CO<sub>2</sub> в качестве побочного продукта с селективностью 14%. Было установлено, что вода выступает в роли донора протонов, поскольку в безводном растворе превращения ДМФА не наблюдали.

Стоит отметить, что получение аминов методом гетерогенного катализа в настоящий момент доведено до УГТ-2-3 и не может являться полноценной заменой промышленных способов. Тем не менее тщательный подбор состава и структуры каталитических систем, исходных реагентов, условий осуществления процесса позволит получать амины специфической структуры в ряде случаев со 100%-ной селективностью, что позволит повысить уровень готовности технологии. Кроме того, возможность синтеза аминов C<sub>2+</sub>

исключительно из недорогих и распространенных неорганических реагентов, таких как CO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, в том числе с использованием возобновляемой электроэнергии, делает этот способ весьма перспективным.

### Ферментативный катализ

В отличие от условий эксплуатации гетерогенных катализаторов, отличающихся большим разнообразием, ферментативный катализ протекает в очень узком диапазоне температур и давлений, что обеспечивает сохранение активности ферментов. Образование C–N-связи с помощью ферментов происходит по реакции связывания амина с выходом энантиомеров с C–N-связью, достигающим 100% [51]. Распространенным путем для протекания этого процесса является восстановительное аминирование, протекающее в присутствии таких ферментов, как амидо-дегидрогеназы и дегидрогеназы аминокислот. Структура фермента дополнительно увеличивает его реакционную способность, стабилизируя промежуточные продукты реакции посредством электростатических или водородных связей, тщательно контролируя доступ реагента и растворителя через молекулярные каналы или создавая стericкие препятствия для протекания побочных реакций, что обеспечивает высокую селективность процесса.

Ферментативное получение аминов может быть реализовано взаимопревращением функциональных групп, опосредованное каскадами

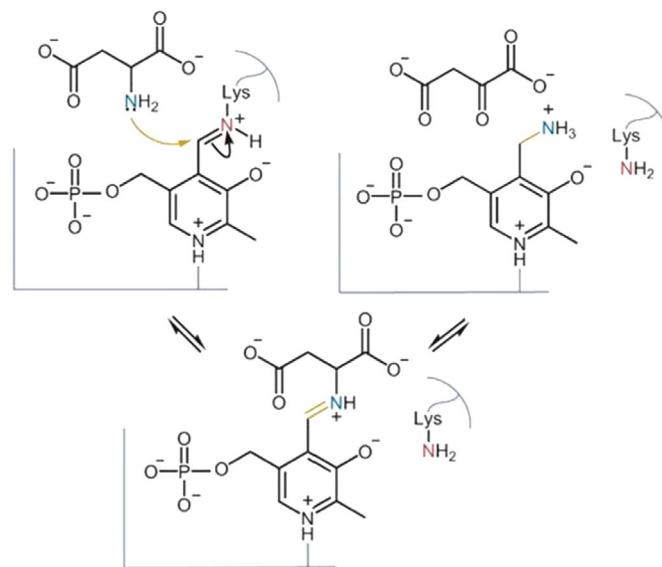


Рис. 5. Примеры путей образования связей C–N в ферментативном катализе (адаптировано из [51]).

трансаминаз/оксидоредуктаз по линейной схеме, в которой исходные материалы преобразуются в желаемые хиральные амины посредством последовательных реакций (рис. 5). В обзоре [92] авторы приводят детальный анализ способов разработки и применения трансаминаз в катализе, а также приводят возможные реакции получения аминов для оценки состава и активности трансаминаз. Обзорная статья [93] посвящена различным вариантам синтеза хиральных аминов как прекурсоров фармпрепаратов, обсуждается возможность селективного преобразования субстратов в хиральные амины на моноаминооксидазах, аминодегидрогеназах, иминредуктазах, редуктоаминах. В [94] первичные спирты были преобразованы в соответствующие терминальные амины посредством двухэтапного процесса окисления—трансаминирования; длинноцепочечные 1,ω-алкандиолы были преобразованы в 1,ω-диамины, строительные блоки для полимеров, с использованием окислительно-нейтрального каскада алкогольдегидрогеназы/трансаминазы в присутствии амиака (рис. 6).

Авторы работы [95] приводят способ ферментативного асимметричного синтеза алифатических, ароматических и арилалифатических аминов из кетонов в присутствии (R)-селективных аминотрансаминаз и системы лактатдегидрогеназы/глюкозодегидрогеназы для смещения равновесия реакции. Выход ами-

нов, в частности метилалкиламинов, достигал 100% при энантиомерной чистоте более 99%. В работе [96] также изучены способы получения аминов с использованием ряда ферментов: трансаминазы, аминодегидрогеназы и других. Исходным субстратом служили альдегиды и кетоны различного строения, выход целевого продукта составлял 94%.

Природа действия трансаминаз, также известных как аминотрансферазы, для получения алифатических аминов, описана в [97]. Трансаминазы представляют собой группу ферментов, которые используют пиридоксаль-5'-фосфат в качестве кофактора. Они катализируют обратимый перенос аминогруппы ( $-\text{NH}_2$ ) от донорного субстрата, обычно аминокислоты, к карбонилу ( $-\text{C=O}$ ) акцепторного субстрата. Реакция происходит в два этапа: сначала амин или аминокислота дезаминируется, высвобождая продукт-донор аминогруппы, затем происходит аминирование кетокислоты, кетона или альдегида, действующего как акцептор аминогруппы, в результате чего образуется новая аминокислота или амин. Пиридоксаль-5'-фосфат ковалентно связан с остатком лизина в активном центре фермента и временно связывает донорную аминогруппу по мере протекания реакции. Затем, после связывания с субстратом-акцептором аминогруппы, он возвращается в исходное состояние. Это очень привлекательная особенность этого типа ферментов, поскольку такая “переработка” по-

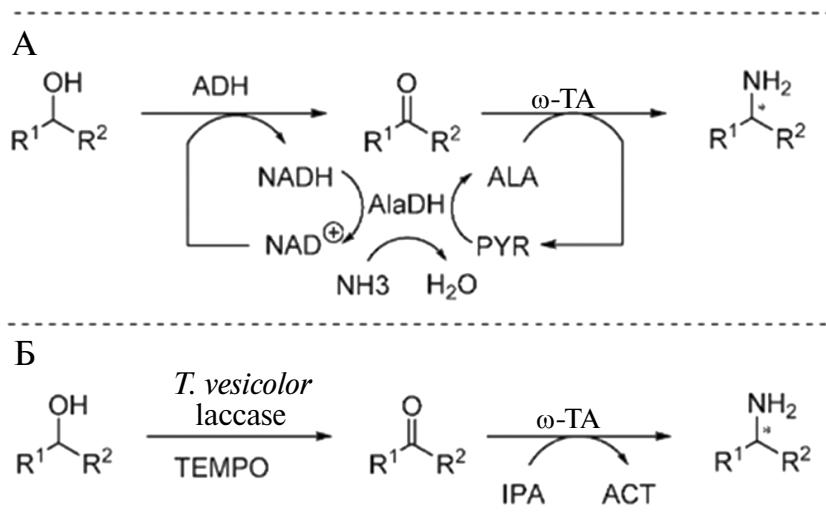


Рис. 6. Примеры каскадов  $\omega$ -трансаминаз—оксидоредуктаз (А) и (Б): синтез первичных хиральных аминов из соответствующих вторичных спиртов (адаптировано из [94]).

зволяет проводить множественные реакции без необходимости добавления большего количества кофактора, часто требующегося для многих ферментов.

Эффективность применения аминдегидрогеназ в качестве биокатализаторов восстановительного аминирования карбонильных соединений в мягких условиях ( $20\text{--}40^\circ\text{C}$ ) без каталитических систем на основе благородных металлов была показана авторами [98]. Использование предложенных катализаторов в присутствии формиата аммония позволило осуществить конверсию метилалкилкетонов (алкильный заместитель содержал от 3 до 6 атомов углерода) с эффективностью 75–98%, при этом увеличение длины цепи заместителя приводило к снижению степени превращения субстрата. Чистота полученных аминов превышала 99%.

Авторами работ [99, 100] проведено масштабное исследование свойств трансаминаэз в аспекте восстановительного аминирования кетонов до метилалкиламинов, изучена селективность ферментов и их субстратная специфичность. Тщательный подбор условий аминирования в присутствии высокоселективных ферментов позволяет получить высокочистые продукты с выходом от 50 до 99%, что обуславливает перспективность применения трансаминаэз для получения аминов как прекурсоров фармпрепаратов и биоактивных субстанций.

Ферментативное получение аминов с использованием трансаминаэз как катализаторов в последнее время привлекает все больший интерес, что обусловлено перспективностью применения таких систем для синтеза соединений, содержащих хиральные аминные единицы, для фармацевтической, агрохимической и тонкой химической промышленностей. Исследования в области биотехнологии предлагают ряд подходов к решению технологических задач, связанных с применением этого метода, однако его промышленное применение по-прежнему затруднено. В частности, требуется смещение равновесия реакции для повышения степени превращения сырья путем введения дополнительных специфичных ферментов, необходимо повышение толерантности субстратов к исходным компонентам в ряде случаев и т.д. Однако возможность получения в качестве продуктов аминов сложного состава и высокой чистоты вызывает значительный интерес исследователей и стимулирует поиск путей коммерциализации данного подхода к получению аминов.

### Молекулярный катализ

Многие биологически активные молекулы содержат C–N-связи, образование которых происходит в результате присоединения молекулы амина к активированному ферментами атому углерода. Именно поэтому процессы получения чистых энантиомеров имеют большое значение

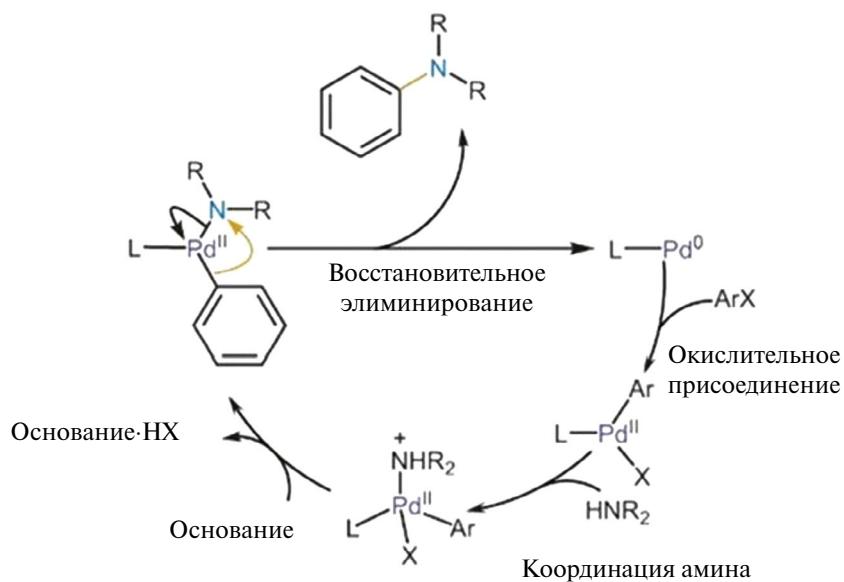


Рис. 7. Пример пути образования C–N-связей в молекулярном катализе по кросс-сочетанию Бухвальда–Хартвига (адаптировано из [51]).

для медицины. Такой энантиоселективности возможно добиться при помощи молекулярных катализаторов, представляющих собой, как правило, систему, состоящую из металлоцентра, координированного органическими лигандами [52]. Также для этих целей применяются различные гетерогенные катализитические системы с активным металлом на различных модифицированных подложках.

Ключевым преимуществом молекулярных катализаторов является разнообразие доступных металлических центров и лигандов, которые могут быть введены для циклизации состояний окисления и изменения ландшафта реакции за счет электронных и/или стерических эффектов. Аминирование по Бухвальду–Хартвигу — реакция кросс-сочетания, катализируемая Pd(0)-катализатором, чаще всего используемая для синтеза ариламинов [51] (рис. 7).

В работе [53] был осуществлен синтез различных ариламинов в присутствии катализитических систем, состоящих из наночастиц палладия, нанесенного на углеродные нанотрубки, функционализированные меркапто-меламиновыми группами путем ковалентной прививки этилендиамина, цианурхlorida и 2-меркаптоэтанола на поверхность нанотрубок. Ариламины были получены реакцией арилгалогенидов (хлорида, бромида и йодида) и аминов в среде ДМФА с высокими выходами (до 96% при температуре 100°C и 8 ч). Наибольшую активность среди тестируемых оснований проявил K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Эффективность катализатора оценивали для различных его концентраций в диапазоне 0.2–0.5 мол.%, причем авторами была отмечена способность катализитической системы сохранять активность после шести циклов работы.

Работа [101] посвящена превращению нитроаренов в ариламины с использованием палладиевых катализаторов с диалкил(биарил)fosфиновыми лигандами при температуре 130°C. В результате реакций кросс-сочетания нитроаренов с диариламиналами, ариламиналами и алкиламиналами наблюдали образование соответствующих замещенных ариламиналов с выходом целевых продуктов до 83%. На основе стехиометрической реакции предложен катализитический цикл окислительного присоединения Ar—NO<sub>2</sub> к палладию в нулевой степени окисления с последующим нитритно-аминным обменом. В [102] показан способ получения ароматических аминов

из ариламиналов и арилгалогенидов на палладиевом катализаторе в двухфазной реакционной среде, состоящей из 2-метилтетрагидрофурана (МеТНФ) и воды, при довольно низких температурах (80°C). Выход целевого продукта составил 90%, при этом благодаря эффективной солюбилизации используемого неорганического основания были преодолены общие проблемы, связанные с масштабируемостью аминирования по методу Бухвальда–Хартвига. Предлагаемый авторами подход к осуществлению процесса с использованием неорганических оснований позволяет осуществлять реакцию с получением целевых продуктов в количествах до 1 кг. Авторами [103] проведен скрининг ариламинарирования различных арилгалогенидов с N-морфолином на эффективном катализаторе на основе комплексов Pd в среде 1,4-диоксана при температуре 110°C. Выход целевого продукта находился в диапазоне 83–97%. Отличительной особенностью предлагаемых систем являлось их формирование с применением “объемных” лигандов, которые стерически препятствуют образованию нежелательных соединений, демонстрируя, таким образом, избирательную контролируемую селективность. Увеличение активности Pd-катализаторов возможно также за счет подбора подходящей нуклеофильности основания относительно аминного субстрата, используемого при осуществлении реакции, а также скорости его введения в реакционную систему [104]. Активность катализитической системы может в значительной степени зависеть от типа заместителя арилгалогенида, вступающего в реакцию (хлорида, бромида и иодида). Так, авторами [105] была изучена эффективность катализатора на основе иммобилизованных наночастиц Pd на кремнеземно-крахмальной подложке при взаимодействии арилгалогенидов и при температуре 120°C в среде ДМФС и с карбонатом калия в качестве основания. Показано, что для n-хлортолуола выход конечного продукта не превышал 55% через 24 ч осуществления процесса, тогда как применение n-иодтолуола в качестве исходного агента для аминирования позволило обеспечить выход 91% уже через 6 ч. Проведенное сравнение реакционной способности арилгалогенидов и фторсульфонатов при их аминировании до биариламиналов с использованием в качестве катализатора системы Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в присутствии Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в среде дихлорметана при 150°C [106] показало, что, в отличие от результатов, представленных в предыдущем исследовании, из всех арилгалогенидов n-иодтолуола превращался

с наименьшей конверсией (около 50%), тогда как для *n*-хлортолуола значение этого показателя составило 72%. Арилфторсульфонаты демонстрировали исчерпывающую конверсию с выходом целевого вторичного ароматического амина 80%. По результатам исследования было показано, что предлагаемая каталитическая система позволяет довольно эффективно аминировать ароматические группы, содержащие как богатые, так и бедные электронами функциональные группы.

В работе [107] описан способ кросс-сочетания фенолов со вторичными аминами с образованием третичных ароматических аминов на промышленном катализаторе Pd/C в присутствии трифтормукусной кислоты при 120–150°C. Выход диметилбензиламина достигал 86%, что позволяет рассматривать предложенный способ как весьма перспективный для прямой конверсии фенола в ценные продукты со множеством направлений применения.

В исследованиях коллектива авторов [108, 109] показана довольно высокая активность инкапсулированных палладиевых систем в реакциях кросс-сочетания Бухвальда—Хартвига. Реакцию арилгалогенида с амином проводили на катализаторе, представляющем собой частицы палладия, закрепленные на магнитных наночастицах, покрытых полидофамином в присутствии Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в качестве основания в среде ДМФА при 100°C в течение 10 ч с выходом целевого продукта до 96% [108]. При оценке реакционной способности арилгалогенидов авторы регистрировали ее снижение в ряду R—I > R—Br > R—Cl, что хорошо согласуется с результатами исследования [105]. В другой работе авторов описан катализатор, сформированный путем модификации силикагеля экстрактом зеленого чая для прививки на поверхность носителя фенольных групп и карбонильных фрагментов с последующим нанесением наночастиц палладия на поверхность контакта [109]. На полученной каталитической системе был синтезирован широкий ряд ариламинов с выходами от 75 до 95% при температуре 25–120°C в присутствии различных оснований в среде ДМФА путем реакции замещенных арилгалогенидов и вторичных аминов. Было показано, что полученный катализатор достаточно стабилен и может быть использован не менее шести раз в модельной реакции Бухвальда—Хартвига без заметного изменения его каталитической активности.

В некоторых исследованиях показана возможность синтеза ариламинов аминированием по Бухвальду—Хартвигу в присутствии катализаторов, не содержащих палладия [110, 111]. Авторами [110] разработан общий метод аминирования (гетеро)арилхлоридов, катализируемого Ni, с использованием как анилинов, так и алифатических аминов в гомогенных условиях. Тестирование каталитических систем проводили при атмосферном давлении инертного газа, при 80°C в растворе 2-метилтетрагидрофурана. Особенностью предложенного метода является его реализация с применением аминового основания в сочетании с растворимым галогенидным акцептором, что позволяет использовать одну устойчивую на воздухе, коммерчески доступную комбинацию Ni(II)-прекатализатора и фосфинового лиганда для аминирования широкого спектра (гетеро)арилхлоридов и фармацевтически значимых аминных нуклеофилов при концентрации катализатора в системе, равной 1.0 мол.%. В [111] также изучали никелевые системы, в роли которых выступал Ni(II) с электронодефицитным бидентатным фосфиновым лигандром, позволивший осуществить кросс-сочетание арилтрифлатов с ариламиналами с использованием триэтиламина (ТЭА) в качестве основания. Тестирование каталитических систем проводили при атмосферном давлении в среде инертного газа при 100°C в растворе 2-метилтетрагидрофурана. В реакции кросс-сочетания фенилтрифлата и анилина на предложенном катализаторе был получен дифениламин с выходом до 94%.

Аминирование по Бухвальду—Хартвигу является одним из самых простых методов образования связи C—N, особенно для получения ароматических аминов. Наиболее часто этот подход используется для синтеза производных диариламинов, которые широко применяются для защиты агрокультур от грибковых заболеваний, в производстве активных фармацевтических препаратов, красителей, пигментов, фотоэлектрических материалов и полимеров. Хотя катализируемое палладием аминирование по-прежнему является одним из самых распространенных методов, в большинстве случаев для его осуществления требуется применение сложных труднодоступных лигандов для ускорения реакций, что значительно ограничивает применимость данного метода. Для преодоления этих проблем представляется целесообразным развитие исследований реакции кросс-сочетания, направленных

на поиск вариантов его осуществления в системах с простыми лигандами или без них.

### Гидроаминирование олефинов

Среди всех возможных реакций получения аминов гидроаминирование алканов амиаком считается наиболее привлекательным, потому что этот способ позволяет синтезировать амины из дешевого доступного сырья с минимальным количеством побочных продуктов за счет прямого присоединения NH-фрагмента по C–C-связи алкена [54]. Присоединение такого нуклеофилла, как амин, к кратной C–C-связи сопровождается незначительным выделением тепла и в принципе может характеризоваться как термонейтральная реакция [55]. Кинетические затруднения ее протекания связаны с высокой электронной плотностью нуклеофилла, из-за чего  $\pi$ -электроны кратной связи отталкиваются друг от друга. Для осуществления реакции необходимо преодолеть высокий активационный барьер, а высокие температуры, необходимые для этого, вызывают смещение равновесия в сторону исходных соединений. Некatalитическое гидроаминирование подразумевает применение либо сильных кислот, которые протонируют кратную связь C–C, тем самым облегчая атаку N-нуклеофилла, либо сильных оснований для депротонирования N-нуклеофилла с образованием нуклеофильных амидов металлов, которые могут присоединяться к кратной связи C–C [112]. Металлические катализаторы могут имитировать действие протона при координации с кратной связью C–C, тем самым уменьшая его электронную плотность и, таким образом, позволяя образовывать связь C–N. В качестве альтернативы они могут заменять связанный с азотом протон и, таким образом, обеспечивать присоединение по кратной C–C-связи.

Амины, содержащие третичные алкильные группы, такие как *трем*-бутиламин, получали путем осуществления процесса Риттера, в настоящее время имеющего исключительно историческое значение. Этот метод включает

реакцию алкена с цианистым водородом в присутствии серной кислоты с образованием желаемого амина, а также формиата и сульфатной соли в качестве побочных продуктов [113, 114] (рис. 8). Однако после коммерциализации процесса производства *трем*-бутиламина прямым аминированием изобутилена амиаком процесс Риттера был полностью замещен более экологичными методами. Несмотря на отсутствие интереса к данному способу получения аминов в промышленном масштабе, исследования и разработки в этом направлении осуществляются: так, в [115] была показана возможность превращения олефинов с алкильными радикалами, содержащими от 1 до 10 атомов углерода при температуре до 120°C и давлении 1–2 бар, в различные амины с остаточной концентрацией синильной кислоты в продуктах реакции 2–7 ppm.

В настоящее время для гидроаминирования олефинов применяют различные типы каталитических систем на основе металлов, кислот и оснований [54, 56, 116–118]. Однако, поскольку реакция имеет термодинамический потенциал, близкий к нулю [119, 120], большинство исследований направлены на изучение ее протекания в присутствии “активированных олефинов”, например, имеющих деформацию кольца, сопряжение или замещение на электроноакцепторные группы. Проведение процесса с “неактивированными” C=C-связями возможно, но преимущественно с использованием высоких температур и больших давлений газообразного амиака, либо с применением систем, в которых реализуется внутримолекулярное гидроаминирование, например, за счет энергетически выгодного образования циклических структур [54]. Несмотря на то что прямое получение аминов из ненасыщенных углеводородов — довольно привлекательный процесс, в настоящее время этот способ используется в промышленности только для превращения изобутилена в *трем*-бутиламин [121], поскольку реакция протекает через стадию образования третичного карбокатиона (рис. 9), тогда как этилен и пропилен образуют менее стабильные первичные и вторичные ионы.

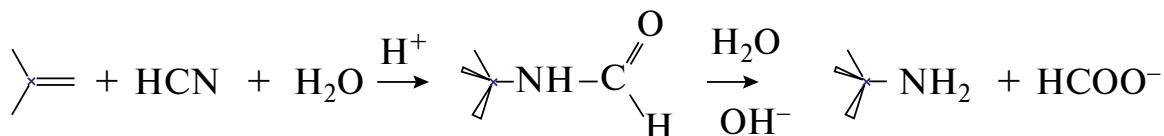


Рис. 8. Реакция получения аминов по Риттеру.

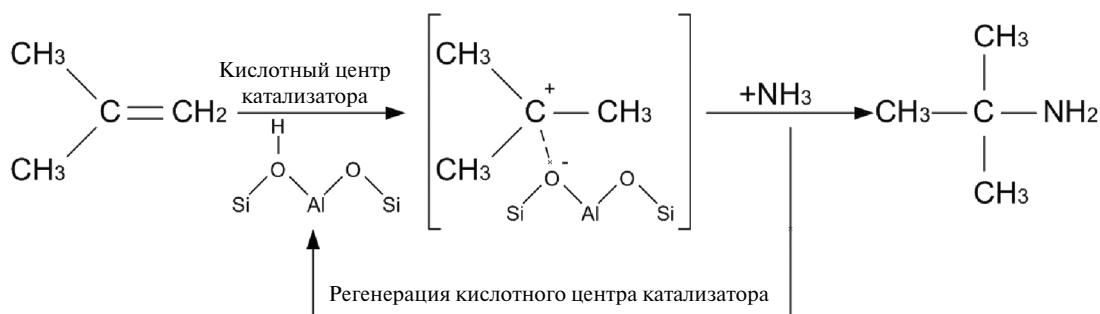


Рис. 9. Реакция изобутилена с аммиаком на твердокислотных катализаторах.

Технология получения аминов из алkenов была впервые запатентована в 1945 г. [116], когда был предложен способ получения алкиламинов путем аминирования додециена при температурах 290–300°C в диапазоне давлений 140–205 бар в присутствии нанесенных кобальтовых катализаторов на основе силиката кобальта и показана возможность конверсии олефина с селективностью 10% в азотсодержащие органические соединения — целевую фракцию продуктов с температурой начала кипения 210°C. Около 44% всего сырья при этом оставалось непререагировавшим, 9% подвергалось процессам крекинга, 18% — гидрированию, 19% — полимеризации. Ключевым событием в развитии технологии явилось открытие и начало применения в начале 1980-х гг. кислотных катализаторов, природных или синтетических кристаллических алюмосиликатов [122–124]: была установлена возможность аминирования этилена, пропилена и изобутилена на цеолитах типа морденита, X- и Y-форм. Реакция ограничена равновесием, и выходу амина благоприятствуют более высокие давления и низкие температуры реакции. Несмотря на то что данный способ получения аминов вызывал большой интерес в 1980–1990 гг., BASF является единственной компанией, коммерциализавшей этот процесс. Сначала была построена пилотная установка, затем BASF довели технологию до промышленного масштаба в Антверпене, Бельгия [125]. Запатентованные в этот период способы получения аминов из олефинов и аммиака предполагают осуществление процесса в присутствии алюмо- и боросиликатных катализаторов на основе пентасиала при соотношении аммиак : изобутилен = 1.5 : 1 мольн., температурах 300–330°C и давлении около 300 бар [124, 126]. Степень превращения изобутилена находится в диапазоне от 10 до 24% при селективности по *tert*-бутиламину

98–99%. В 2015 г. компанией была завершена модернизация завода по производству *tert*-бутиламина путем аминирования изобутилена в сверхкритических условиях в Китае (Нанкин): его производственная мощность возросла от 10 000 до 16 000 тонн в год [127]. Невысокие значения конверсии сырья требуют рециркуляции 2-метилпропена и аммиака, что значительно удорожает стоимость эксплуатации промышленных установок.

Дальнейшее свое развитие данный подход к получению аминов получил в связи с открытием методов синтеза и началом применения совершенно различных типов цеолитов [56, 128–131]. Например, в работе [128] проведено детальное исследование влияния структуры цеолита на процесс аминирования непредельных углеводородов с количеством атомов углерода в цепи более двух. Для осуществления реакции взаимодействия этилена или 2-метилпропена с аммиаком применяли цеолиты MFI, FER, LTL, OFFERI, FAU, MOR, твердокислотные катализаторы и системы на основе оксидов алюминия, кремния, циркония и титана при 500°C при атмосферном давлении. В заявленных условиях третбутиламин образовывался с селективностью 99–100% в присутствии всех изученных катализаторов, максимальная селективность по этиламину составила 94% для системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ , для остальных контактов значение данного показателя варьировалось в диапазоне 16–87%. Стоит отметить, что ни один из цеолитов не обеспечивал высокой степени превращения сырья: конверсия во всех случаях была ничтожно мала и не превышала 2%. Показано, что количество и сила кислотных центров Брэнстеда являются определяющими факторами эффективности прямого аминирования 2-метилпропена, и ввиду этого протонообменный цеолит ZSM-5 с соот-

ношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 81$  проявил наибольшую активность среди испытанных катализаторов.

Детальное исследование процесса гидроаминирования этилена в присутствии кислотных цеолитов (HY, H-морденит и H-эрионит) проведено авторами [129, 130]. Показана возможность получения этиламина с селективностью 87–94% при степени превращения сырья 6–14% при температуре осуществления реакции 370°C и давлении аммиака 55 бар. Селективность по диэтиламину как побочному продукту варьировалась в пределах 6–13%.

В патенте [123] заявлен способ аминирования пропилена аммиаком с конверсией исходного сырья 5–10% при температурах осуществления реакции 360–413°C и давлении 275 бар в присутствии цеолита Y, модифицированного лантаном. Селективность образования изопропиламина составляла 68% при степени превращения пропилена 9.6%. Низкая селективность образования первичного амина при гидроаминировании пропилена может быть увеличена до 97% путем замены цеолитного катализатора типа Y на пентасил.

Авторами работы [56] в присутствии катализических систем (цеолитов ZSM-5, ZSM-11, SAPO-11 и MOR) было установлено значительное влияние давления, при котором осуществляется процесс, на конверсию изобутилена. Самые высокие степени превращения олефина достигались на катализаторах ZSM-11 и ZSM-5 и составляли около 14% (примерно 50% от термодинамически возможной) при давлении 50 бар и температуре 250°C. Другие типы цеолитов обеспечивали конверсию в диапазоне 2.9–6.4%, однако также проявляли высокую (99.8%) селективность по целевому продукту реакции. Авторы объясняют этот эффект оптимальной кислотностью цеолитов и относительным содержанием бренстедовских и льюисовских кислотных центров на поверхности образцов: как слишком сильная кислотность морденита по сравнению с цеолитами ZSM, так и малая концентрация кислотных центров средней силы, зарегистрированная для SAPO, приводили к подавлению реакции превращения изобутилена.

Изучение механизма аминирования изобутилена позволило выявить ключевые структурные свойства цеолитов, оказывающие наибольшее влияние на их катализическую активность при

атмосферном давлении в диапазоне температур 180–210°C [131]. Показано, что цеолиты с 8- и 10-членными кольцами активны только в том случае, если они обладают многомерной структурой пор, что исключает их полное заполнение адсорбированным третбутиламином: так, конверсия изобутилена на MFI-15 составляла 10% от равновесной при селективности по бутиламину, приближающейся к 100%. Цеолиты с мелкими порами и одномерными каналами не проявляют сколь-нибудь значительной активности, поскольку их поверхность быстро блокируется продуктом реакции, что препятствует диффузии изобутилена.

В ряде работ рассмотрены способы получения аминов из олефинов в присутствии каталитических систем, не содержащих цеолитов [117, 118, 132]. Например, авторы [117] показали возможность двухэтапного аминирования α-олефинов путем первоначального окисления по Вакеру в присутствии палладия и последующего восстановительного аминирования формиатом аммония в качестве источника NH<sub>2</sub>-группы на Ig-катализаторе. Процесс осуществляли в среде растворителя в реакционной системе периодического действия при температуре 70°C, длительность первого этапа составляла 3 ч, второго — 8 ч. В результате превращения додецина-1 был получен 2-додециламин с выходом 84%, при аминировании октена-1 выход целевого амина составил 79%. В целом авторами была показана универсальность предложенной системы в качестве катализатора аминирования по отношению к широкому спектру соединений, содержащих помимо концевой двойной связи другие функциональные группы, такие как карбоновые кислоты, сложные эфиры, простые эфиры и галогениды: выход 2-аминов в ходе их синтеза достигал 90–94%.

Однореакторное двухстадийное гидроаминирование алканов, описанное в [118], осуществляли путем гидрокирконирования с последующим аминированием промежуточного соединения азотными электрофилами. На первом этапе образовался промежуточный алкилциркоцен, который впоследствии аминировался в присутствии гидроксиламина-О-сульфоновой кислоты. Для октена-1 выход первичного амина составил 92%, при этом авторы показали, что при гидрокирконировании β-олефина образуется терминальное алкилцирконевое соединение: единственным продуктом превращения октена-2 был

1-октиламин, что указывает на полное превращение олефина в линейный алкилциркоцен, который затем превращался в 1-алкиламин.

Получение первичных аминов из олефинов через стадию их предварительного превращения в соответствующие альдоксимины изучено в исследовании [132]. Авторы предлагают каскадное трехстадийное гидроаминирование алканов: на первом этапе осуществляют гидроформилирование в присутствии карбонила родия в качестве катализатора при 120°C под давлением CO/H<sub>2</sub> 30 бар, затем полученные альдегиды превращают в водном растворе гидроксиламина в альдоксимины, которые на третьем этапе гидрируют на рутениевом катализаторе под давлением водорода 50 бар при температуре 200°C. Разработанная схема позволяет из пентена и октена синтезировать гексиламин и нониламин с выходами 60 и 57% соответственно.

Встречаются также работы по гидроаминированию олефинов в отсутствии металлокомплексов катализаторов [133, 134]. Например, в исследовании [133] показана возможность получения алифатических аминов из олефинов с концевой и внутренней двойной связью с применением карбоната аммония в качестве источника аминогруппы. Предложенная методика позволяет осуществлять гидроаминирование 2,3-диметилбут-2-ена с получением 2,3-диметилбутанамина-2 с выходом 52 мас.%. Реакцию проводили в инертной атмосфере при температуре окружающей среды в среде растворителей (дихлорметан и ацетонитрил), в качестве катализаторов применяли тетрафторборат N-Ph-9-мезитил 3,6-ди-*трет*-бутилакридиния и 2-аминотиофенола, активация процесса осуществлялась синими светодиодами мощностью 30 Вт, длительность облучения составляла 12 ч. Авторы отмечают хорошую селективность реакции с по линейным и разветвленным первичным аминам при использовании в качестве исходных реагентов не только алканов, но и алкинов.

Специфический метод фотохимического синтеза для гидроаминирования ароматических углеводородов с получением первичных аминов описан в [134]. Реакцию проводили в присутствии 1,2,4-трифенилбензола в качестве фотосенсибилизатора аминирования арилциклопропанов с аммиаком и первичными аминами в присутствии *m*- или *n*-дицианобензола, что позволило получить 3-амино-1-арилпропаны. Разработан-

ный процесс прямого аминирования аммиаком с помощью фотоиндуцированного переноса электронов характеризуется отсутствием необходимости использования кислоты или щелочи.

### Алкилирование аминов олефинами

В некоторых исследованиях сообщается об аминировании олефинов первичными или вторичными аминами в присутствии сильноосновных катализаторов. Осуществление реакции с применением производных амиака в качестве источников азота протекает в более мягких условиях и как правило реализуется на системах на основе щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных (включая Sc, Y, La до Lu). При использовании металлов в нулевой степени окисления требуются довольно жесткие условия осуществления реакции, тогда как амиды или гидриды являются более реакционноспособными и эффективными каталитическими системами [135, 136]. Реакция гидроаминирования протекает по механизму нуклеофильного присоединения азотсодержащего фрагмента, активированного металломсодержащим центром катализатора, к алкену, при этом присоединение амина по кратной связи происходит через образование промежуточного металл-амида комплекса, являющегося нуклеофильным агентом. Региоселективность реакции определяется заместителем при кратной связи: алифатические заместители обеспечивают присоединение металл-амида комплекса по правилу Марковникова с образованием β-аминоалкильного металлического промежуточного соединения, а в случае наличия ароматического заместителя присоединение металл-амида комплекса протекает против правила Марковникова из-за стабилизации промежуточного металл-аминоарильного аддукта путем делокализации отрицательного заряда бензольного кольца и его π-взаимодействия с металлическим центром. В обоих случаях затем следует протонирование полученного металл-алкильного/арильного промежуточного соединения избытком амина с образованием конечно-го продукта присоединения [57] (рис. 10).

В общем случае можно отметить особенность такого подхода в аспекте управления селективностью реакции по первичным, вторичным и третичным аминам: вторичные амины реагируют с олефином с образованием третичных аминов с выходом, достигающим 100%, тогда как в случае применения амиака в качестве агента амини-



**Рис. 10.** Суммарная региоселективная реакция присоединения амина к олефину (адаптировано из [57]).

рования наблюдается образование смеси аминов различной степени замещенности [136]. Например, установлено, что диэтиламид лития в смеси с тетраметилэтилендиамином катализирует гидроаминирование этилена диэтиламином при температуре 80°C и давлении 20 бар, позволяя получать триэтиламин с выходом до 90% [135]. Предлагаемая авторами каталитическая система проявляет гораздо меньшую активность в конверсии олефинов с более длинной цепью: так, при взаимодействии гексена с амином степень его превращения не превышала 15%, а выход целевого амина был менее 10%. Продукты гидроаминирования гексена-1 состояли из разветвленных и линейных аминов, относительное содержание которых зависело от условий осуществления процесса — природы растворителя и температуры.

В работе [137] сообщается об асимметричном межмолекулярном гидроаминировании линейных алканов с количеством атомов углерода в цепи от 5 до 8 простыми аминами в присутствии гомогенных катализаторов на основе иттрия и лютесия при 150°C. Гидроаминирование протекало с конверсией 90–97%, выход продуктов составлял 54–72%. Применение в качестве реагента объемных аминов, таких как бензиламин и циклопентиламин, облегчало координацию линейного алкена на металлическом центре, чему также способствовал 15-ти кратный избыток алкена.

Получение алкиламинов путем взаимодействия алкенов с аминами возможно в присутствии сокатализатора, кислотность которого выше, чем у исходного амина, например гидрида натрия [136]. Процесс осуществляли при температурах 90–130°C и давлении 20–60 бар в реакторе периодического действия при мольном соотношении амина к алкену 2:1–1:2 при загрузке катализатора 3 мол.% в расчете на ис-

ходный амин. Было показано, что увеличение времени взаимодействия этилена и диэтиламина от 3 до 13 ч приводило к повышению выхода триэтиламина от 7 до 50%. При использовании КН в качестве каталитической системы выход триэтиламина превышал 50% уже после 8 ч взаимодействия реагентов. Замена гидрида металла на его диалкиламид позволяет снизить загрузку катализатора, температуру реакции и время ее осуществления: так, в [138] показана возможность достижения выхода триэтиламина 42–54% при температуре 70°C после 6 ч при концентрации катализатора 0.5–1 мол.%.

Введение амина в структуру алкена возможно также с применением фотокаталитических методов гидроаминирования с участием катион-радикалов аминия, которые присоединяются к алкенам с антимарковниковской региоселективностью, при этом реакция протекает с низким активационным барьером [139]. В ходе процесса катион-радикалы, полученные посредством переноса электронов между возбужденным состоянием фотокатализатора и вторичным амином, межмолекулярно присоединяются к “неактивированным” алкенам с образованием третичных аминных продуктов. Авторами предложен иридиевый катализатор, который в оптимизированных условиях обеспечивал гидроаминирование 2-метил-1-гексена диэтиламином с выходом третичного амина 65%.

Гидроаминирование олефинов является наиболее привлекательным способом образования C–N-связей при получении аминов с наименьшим количеством образующихся побочных продуктов из простых и доступных реагентов. Однако данный процесс, за исключением прямого аминирования изобутилена аммиаком, до сих пор не реализован в промышленном масштабе ввиду целого ряда проблем, связанных с его осуществлением: во-первых, образование первич-

ных аминов из аммиака и олефина энергетически невыгодно, во-вторых, наиболее активные металлоорганические катализаторы быстро теряют свою активность, поскольку неустойчивы в щелочной среде аммиака, в-третьих, первичные амины как продукты реакции реакционноспособны и превращаются во вторичные и третичные амины. В этой связи существующие методы гидроаминирования обычно состоят из нескольких стадий или осуществляются с применением различных подходов к защите первичного амина от последующего алкилирования. Поскольку первичные амины имеют широкий спектр применения в самых разных отраслях, поиск новых эффективных методов их получения крайне востребован.

### Модифицированный синтез Фишера–Тропша

Синтез Фишера–Тропша (СФТ), являющийся крупномасштабным промышленным процессом для получения преимущественно неразветвленных углеводородов, привлекателен тем, что сырье для его осуществления может быть получено практически из всех органических соединений, включая возобновляемые источники. Одним из возможных способов повышения рентабельности данного процесса является производство высокомаржинальных продуктов, например линейных аминов [140]. Большой интерес к исследованиям в области получения аминов из смесей CO, H<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>, возник в 1990-х гг. в связи с возросшим на них спросом в различных областях промышленности, включая фармацевтическую и сельскохозяйственную. Однако затем вследствие повышения объемов добываемой нефти и снижения ее стоимости получение углеводородов и их производных по методу Фишера–Тропша потеряло экономическую привлекательность. Возвращение интереса к этому процессу в последнее время обусловлено, с одной стороны, ужесточением требований к экологическим характеристикам топлив, а с другой — возможностью применения CO<sub>2</sub> как C<sub>1</sub>-сиртона для синтезируемых углеводородов, чем обеспечивается углеродная нейтральность получаемых таким методом топлив и их компонентов [141–143].

В обзоре [144] проведено сравнение эффективности катализаторов СФТ (Fe-системы с добавками K, Ba, Al и Cu в качестве промоторов) и спиртов (катализаторы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO и Cu) в получении аминов из смеси синтез-газа и аммиака. В общем случае содержание ами-

нов в составе продуктов, полученных на железных катализаторах, невелико и составляет от 10 до 37%, тогда как применение в качестве катализаторов систем для синтеза метанола позволяет увеличить этот показатель до 70–100%. Несмотря на кажущееся преимущество катализаторов для синтеза метанола в аспекте селективности по целевым продуктам реакции, стоит отметить достаточно низкую степень превращения сырья, достигаемую в их присутствии: около 1–5% по сравнению с 10–65% для Fe-контактов; для достижения конверсии около 50% метанольные катализаторы требуют давления выше 200 бар, в этом случае выход аминов не превышает 60%, а основным побочным продуктом реакции является диоксид углерода (25–50%).

Получение аминов из синтез-газа и аммиака при осуществлении процесса в сларри-реакторе в присутствии осажденных железосодержащих катализаторов изучено в [58]. Исследование активности каталитических систем проводили при варьировании концентрации аммиака в составе исходного газа от 2 до 10 об.% и достаточно мягких для Fe-систем условиях (250°C, 5 бар). Показано, что введение NH<sub>3</sub> в количествах выше 2% приводило к уменьшению степени превращения CO от 82–75 до 55–60%, что авторы связывают в основном с окислением и спеканием активных частиц катализатора, поскольку даже в отсутствии аммиака после 48 и 90 ч эксплуатации регистрировали устойчивое снижение его активности. Процентное содержание аминов в составе продуктов реакции возрастало от 0.4 до 7.0% при повышении концентрации аммиака в сырьевом газе от 2 до 10%. Помимо аминов C<sub>2</sub>–C<sub>20</sub> авторы регистрировали образование нитрилов и амидов той же фракции в количествах до 3.3 и 2.2 мас.%. Содержание спиртов, альдегидов, карбоновых кислот и кетонов в составе продуктов в условиях синтеза без добавления аммиака составляло 17 мас.%, при этом образование спиртов было зарегистрировано для широкой фракции C<sub>2</sub>–C<sub>20</sub>, тогда как длина цепи прочих оксигенатов не превышала C<sub>12</sub>. Введение аммиака приводило к значительному подавлению образования спиртов и альдегидов — их концентрация снижалась от 6.7 и 5% до 2 и 0.1% соответственно, при этом наблюдали полное подавление образования карбоновых кислот. Интересно отметить отсутствие влияния добавки аммиака и ее концентрации на количество образующихся олефинов — доля непредельных углеводородов в широкой фракции углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>20</sub> во всех случаях состав-

ляла 62–65%, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия аммиака с олефином в условиях осуществления реакции. Предполагаемый авторами механизм образования аминов заключается в замещении OH-групп кислородсодержащих соединений NH<sub>2</sub>-фрагментами, адсорбированными на соседних активных центрах катализитической поверхности.

В некоторых случаях, напротив, образование олефинов в присутствии аммиака интенсифицируется [145]. При осуществлении модифицированного процесса Фишера–Тропша в стационарном слое железосодержащего катализатора при 176°C и 120 бар с конверсией сырья 10–11% было установлено, что введение 12 об.% NH<sub>3</sub> в состав смеси H<sub>2</sub>/CO, равной 4, приводило к увеличению содержания α-олефинов в продуктах реакции от 9 до 11.5% при одновременном снижении концентрации спиртов от 50 до 6.5%. Алкиламины были получены с выходом 37% и содержали 3.5 мас.% диалкиламинов.

Похожее влияние добавки аммиака к синтез-газу на селективность реакции по олефинам наблюдали в исследовании [59]. Синтез аминов осуществляли в присутствии нанесенного на оксид кремния кобальтового катализатора в трехфазном реакторе с варьированием концентрации NH<sub>3</sub> в диапазоне 0–26 об.% при температуре 240°C и давлении 12 бар. Авторами было также проведено сравнение активности Co/SiO<sub>2</sub>- и Fe/SiO<sub>2</sub>-систем при осуществлении процесса в реакторе с неподвижным слоем катализатора (170 и 300°C соответственно, 5 бар, 25 об.%, NH<sub>3</sub>). Установлено, что введение аммиака до 13% включительно не оказывало значительного влияния на конверсию CO: ее значение сохранялось на уровне 45–50% даже через 40 ч эксплуатации катализатора, тогда как повышение концентрации сореагента до 26% приводило к двукратному снижению активности катализатора. Добавка NH<sub>3</sub> в количестве 5 об.% способствовала полному подавлению образования спиртов с одновременным снижением содержания спиртов от 4.3 до 1.7 мас.%, образованию аминов в следовых концентрациях и амидов в количестве 1.5 мас.%. Для кобальтовых систем наблюдали устойчивое увеличение содержания непредельных углеводородов в составе образующихся продуктов при добавлении аммиака в состав реакционного газа: общее количество α-олефинов в диапазоне от C<sub>3</sub> до C<sub>12</sub> удвоилось при

повышении концентрации NH<sub>3</sub> от 0 до 26 об.%. Похожее влияние аммиака было зафиксировано при осуществлении процесса в реакторе со стационарным слоем, однако в этом случае относительное содержание олефинов снижалось гораздо значительнее с увеличением длины углеводородной цепи. Общее распределение олефинов и их содержание в составе углеводородной смеси, полученной на Fe-катализаторе, практически не изменялось при введении в систему аммиака. Данный факт авторы связывают со значительным отличием структуры активных центров железо- и кобальтсодержащих катализаторов, отвечающих за протекание реакции гидрирования, и, как следствие, различным влиянием аммиака на эту функцию.

Активность типичных для СФТ-осажденных железосодержащих систем в отношении образования аминов можно регулировать путем введения промотирующих добавок (K, Mn, Zn, Pt и Ru) [62]. Реакция взаимодействия синтез-газа и аммиака (20 об.%) при T = 300°C и P = 3.4 бар на катализаторе без добавок протекала с конверсией CO 22% и селективностью по аминам 20%, причем в качестве азотсодержащих продуктов формировались только первичные амины. Увеличение выхода аминов наблюдали в присутствии систем, промотированных марганцем и цинком, а добавки платины и рутения оказывали негативное влияние на значение данного показателя. Введение Mn в состав катализатора способствовало повышению его селективности по аминам от 11.9 до 12.8%, тогда как промотирование цинком приводило к увеличению степени превращения сырья при незначительном снижении селективности (до 11.4%). По мнению авторов, образование аминов происходит либо за счет включения NH- или NH<sub>2</sub>-фрагмента в растущую на поверхности цепь, конкурирующего со включением CO, либо путем образования связей между находящимися в непосредственной близости поверхностными карбонилами и амиачными частицами при протекании реакции по алкильному механизму (рис. 11).

В недавнем исследовании [60] сообщается о возможности получения метиламинов в присутствии нанокристаллического нитрида молибдена из смесей, обогащенных аммиаком, с мольным соотношением NH<sub>3</sub> : CO : H<sub>2</sub> = 2 : 1 : 1 (условия реакции: 450°C, 3 бар). Несмотря на то что целевым продуктом реакции являлся ацетонитрил и селективность его образования

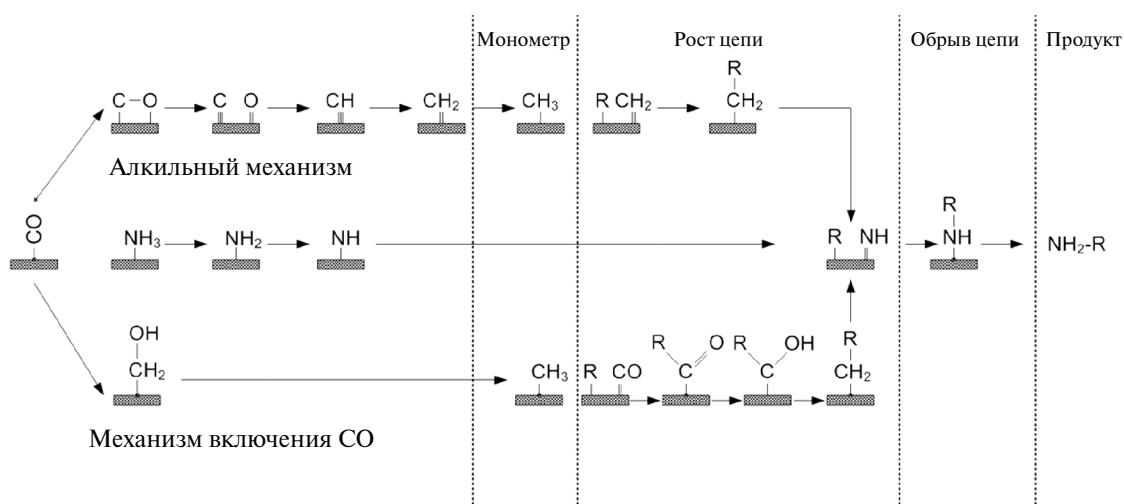


Рис. 11. Механизм образования аминов в модифицированном синтезе Фишера–Тропша (адаптировано из [62]).

достигала почти 60% при степени превращения СО около 20%, селективность по метиламину составляла 2.3–4.8%, при этом он был основным азотсодержащим органическим соединением помимо нитрилов.

Применение в качестве катализаторов систем на основе меди ( $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), нетипичных для классического СФТ, позволило получить моно-, ди- и триметиламины из смеси синтез-газа с аммиаком с соотношением 1 : 0.2 : 0.05 [146]. Реакцию проводили в микрореакторе с неподвижным слоем катализатора в диапазоне температур 200–300°C при давлении 6 бар. Несмотря на довольно низкую (менее 5%) степень превращения сырья даже при температуре 300°C, преобразованием продуктом реакции являлся монометиламин.

#### Синтез аминов с использованием техногенного диоксида углерода в инфраструктуре CCUS

Фундаментом современной энергетической инфраструктуры являются ископаемые источники энергии (в первую очередь, углеводороды), которые представляют собой “обоюдоострый инструмент”: рост их потребления как повышает средний уровень жизни человечества, так и приводит к увеличению антропогенных выбросов углекислого газа. В 2023 г. мировые выбросы  $\text{CO}_2$  превысили 39 Гт [147], что не могло быть полностью скомпенсировано естественными геологическими и биологическими циклами углерода [148]. При этом существует научный консенсус,

что эти выбросы оказывают значительное влияние на изменение климата Земли, приводя к росту числа стихийных бедствий, включая более частые и интенсивные засухи, аномальные жару и осадки и др. [149]. Прогнозы показывают, что для ограничения глобального потепления в пределах 1.5°C мировое потребление угля, нефти и природного газа должно к 2050 г. сократиться на 95, 62 и 42% соответственно [150], что очень существенно; но при этом доля природных ископаемых в общей массе источников энергии все равно остается велика. По другим данным, даже к 2100 г. на них по-прежнему будет приходиться более 65% от общего энергетического баланса [151]. Не менее важно сокращение выбросов  $\text{CO}_2$  на нефтеперерабатывающих заводах, которые в настоящее время используют ископаемые ресурсы для производства различных полезных химикатов и мономеров для создания полимеров [148]. Обозначенные цели в кратко- и среднесрочной перспективе недостижимы без широкого внедрения технологий улавливания, переработки и хранения диоксида углерода.

В современных условиях развитие низкоуглеродной экономики в Российской Федерации имеет важное значение не только с точки зрения достижения глобальных климатических целей<sup>1</sup>, но и с точки зрения достижения технологического суверенитета. Россия по-прежнему находит-

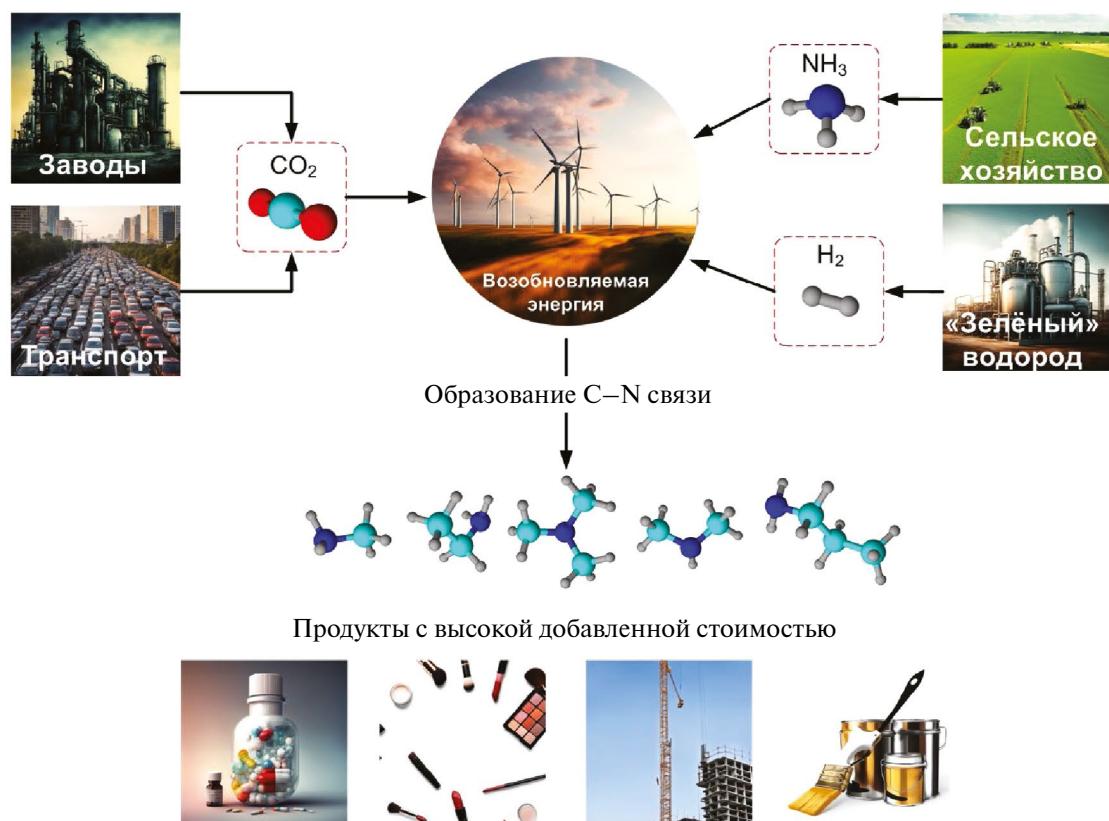
<sup>1</sup>Указ Президента Российской Федерации от 26.10.2023 г. № 812 Об утверждении Климатической доктрины Российской Федерации, <http://www.kremlin.ru/acts/bank/49910>

ся на пятом месте по антропогенным выбросам  $\text{CO}_2$ , что в современной геополитической обстановке создает дополнительный рычаг давления со стороны других стран и может привести к отсечению РФ даже от существующих рынков из-за “повышенной углеродоемкости товаров и услуг” [152]. Выполнение мероприятий в области декарбонизации является глобальной задачей как с точки зрения сокращения углеродного следа, так и расширения ряда секторов экономики РФ [153]. Поэтому вопрос разработки отечественных CCUS-технологий для развития низкоуглеродной промышленности, и, в частности технологий утилизации техногенного  $\text{CO}_2$ , в России стоит крайне остро.

В этом направлении перспективной технологией является модификация вышеописанного процесса синтеза Фишера–Тропша, в которой в составе синтез-газа  $\text{CO}_2$  используется в качестве источника углерода (рис. 12) [154]. При таком способе реализации процесса требуются каталитические системы, обеспечивающие протекание обратной реакции водяного газа с обрат-

зованием  $\text{CO}$ , который затем вступает в реакцию с избытком водорода с образованием целевых продуктов синтеза [141, 154–157]. Данный подход к получению углеводородов и ценных полупродуктов нефтехимии представляет особый интерес с точки зрения поиска дополнительных способов вовлечения диоксида углерода в получение вос требованных продуктов. Однако за последние 20–30 лет лишь небольшая часть исследований были посвящены изучению возможности получения аминов в таком совмещенном процессе.

Например, в источнике [157] описан синтез триметиламинов в реакторе автоклавного типа с использованием в качестве источника аммиака его соединений, разлагающихся при температурах менее 100°C: гидрокарбоната и карбоната аммония. Реакцию осуществляли при температуре 250°C при давлениях  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  10 и 50 бар соответственно в присутствии платиновых катализаторов на основе оксидов молибдена, титана и циркония, кремния, алюминия и др. В ходе скрининга активности каталитических систем было подтверждено,



**Рис. 12.** Схема получения продуктов с высокой добавленной стоимостью каталитическим связыванием диоксида углерода и аммиака.

что присутствие Pt в составе контактов является необходимым для протекания реакции с образованием триметиламина. Наибольший выход указанного продукта (65%) был получен в присутствии системы Pt–MoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, тогда как исключение оксида титана из состава катализатора приводило к уменьшению значения данного показателя до 43%, а в присутствии системы Pt/TiO<sub>2</sub> выход TMA составил всего 9%.

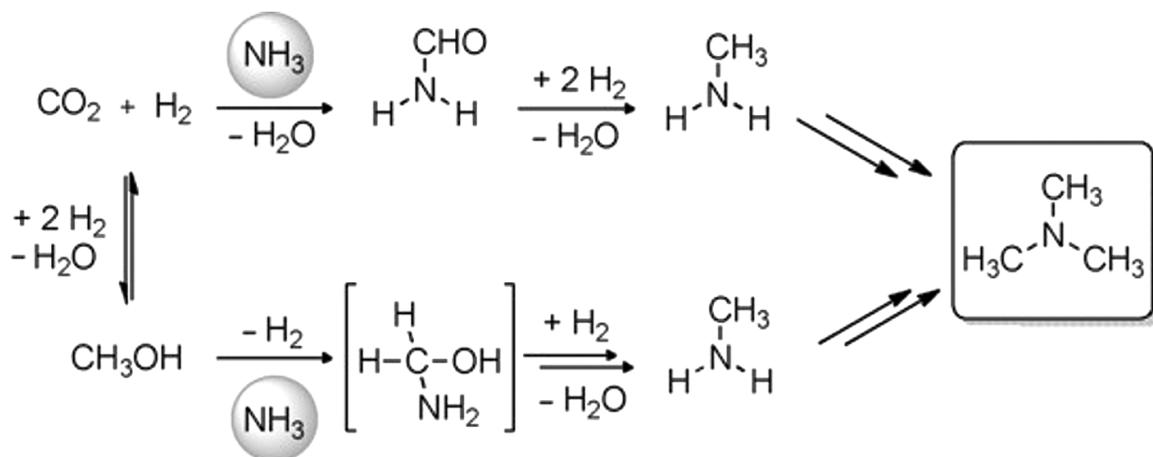
В 1995–1997 гг. Гредиг и др. опубликовали цикл работ, посвященный получению MMA, DMA и TMA из смесей NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> в присутствии гетерогенных катализаторов [61, 146, 158–161]. В работе [61] изучена активность палладиевых систем на основе оксида алюминия в реакции получения аминов из смесей диоксида углерода, водорода и аммиака. В относительно мягких условиях реакции (240°C, 6 бар) наблюдали образование монометиламина с относительной селективностью 80–88%, что значительно превышает равновесное распределение (45%), рассчитанное термодинамически. Такое смещение в сторону образования MMA авторы объясняют влиянием природы активного металла. Общая эффективность изученных в работе систем, однако, крайне мала: представленные авторами данные позволяют приблизительно оценить степень превращения CO<sub>2</sub> на уровне 1–2%, при этом в качестве сопродуктов наблюдали образование метана и оксида углерода.

Отдельный интерес представляет более ранняя работа тех же авторов [158], где проведено исследование активности медно-алюминиевых катализаторов в процессе получения метиламинов. Во всем температурном диапазоне осуществления реакции скорость образования монометиламина преобладала над скоростью образования монооксида углерода, производительность медьсодержащих систем по целевому продукту (MMA) примерно на 40% превышала значение данного показателя, зарегистрированного для Pd-катализаторов в [61], а полученное распределение монометиламин : диметиламин : триметиламин в целевых продуктах реакции составило 1 : 0.23 : 0.07 [158]. Изучение влияния концентрации меди в составе катализаторов на выход метиламинов проведено в работе [146]. Показано, что распределение аминов зависело в основном от температуры реакции и соотношения NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> в исходном газе. Дальнейшие исследования активности медьсодержащих систем на основе различных носителей с загрузкой 22–

29 мас.% Cu позволили установить снижение их активности по отношению к образованию метиламина в ряду Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZrO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> > ZnO, MgO [159]. В условиях осуществления реакции при 6 бар, T = 200–300°C и соотношении компонентов исходного газа CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> = 1 : 3 : 1 монометиламин был преобладающим продуктом для всех катализаторов, однако его наибольший выход (0.72 мол.%) наблюдался при 300°C на катализаторе Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Изучение свойства смешанных оксидов Cu–Mg–Al как гидроталькитоподобных структур в синтезе метиламинов из CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> показало их перспективность в отношении селективного получения аминов без образования алифатических углеводородов [160]. Единственными углеродсодержащими продуктами, обнаруженными во время каталитических испытаний при 200–300°C и 6 бар, былиmono-, ди- и триметиламин и оксид углерода. Интересно отметить, что авторами не было установлено связи между структурным свойством контактов и их каталитической активностью: скорость образования аминов варьировалась в диапазоне 0.24–0.83 моль/кг<sub>кат</sub>/ч с распределением образующихся продуктов MMA : TMA : DMA от 79 : 15 : 6 до 100 : 0 : 0.

Изучение влияния природы активного металла на активность металл-алюминиевых катализаторов (Cu, Ag, Ni, Pt, Co и Fe) в реакции образования аминов из CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>, проведенное в работе [161], позволило установить высокую реакционную способность меди: наибольшие скорости образования MMA были зарегистрированы в присутствии Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-контактов при распределении MMA : DMA : TMA = 72 : 15 : 13 при 240°C и 6 бар. В присутствии Ni, Co, Fe и Pt-систем наблюдали значительное образование метана при несущественных выходах метиламина, тогда как катализатор на основе Ag проявлял активность в отношении образования CO, H<sub>2</sub>O и HCN.

В [162] сообщается о многокомпонентном синтезе триметиламина из аммиака, диоксида углерода и водорода с использованием гомогенного рутениевого катализатора в достаточно мягких температурных условиях (120–180°C) под давлением 80 бар. Показана возможность получения TMA с выходом 53% через стадию образования метанола. Авторы предполагают два возможных пути протекания реакции: метилирование реализуется либо через образование промежуточных формамидных интермедиатов,



**Рис. 13.** Возможные пути катализируемой рутением реакции метилирования аммиака с использованием  $\text{CO}_2$  в качестве источника фрагмента  $\text{C}_1$  (адаптировано из [162]).

гидрирование которых к получению аминов, либо через первичное превращение  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в метanol с последующей реализацией механизма аминирования спиртов (рис. 13).

#### Модифицированный синтез Фишера–Тропша с соподачей аммиака и олефинов

Дополнительной модификацией СФТ с целью получения аминов является применение олефинов в качестве сореагентов в смеси синтез-газа и аммиака. В общем случае процесс взаимодействия  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , аммиака и олефина можно рассматривать как реакцию гидроаминоалкилирования, протекающую в довольно жестких условиях [163]. На первой стадии происходит образование альдегида, который в последующем гидроаминируется, при этом в качестве катализаторов первой стадии обычно применяют системы на основе благородных металлов, тогда как образование амина может происходить в присутствии  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$  и т.д.

В работах [164, 165] показана возможность получения октиламина из гептена в присутствии комплексов платины (хлорид бис(трифенилфосфин)платины) и хлорида олова в качестве контактов для синтеза 1-октилальдегида и  $\text{Ni}-\text{Cr}$ -систем для последующей конверсии промежуточного продукта в первичный амин. Синтез альдегида проводили при давлении синтез-газа и аммиака около 100 бар и температуре  $66^\circ\text{C}$  с практическим исчерпывающей конверсией и селективностью, достигающей 90%. Полученный на второй стадии октиламин образовывался

с селективностью 86–89% и являлся преимущественным продуктом реакции. Авторами также была показана возможность одностадийного получения первичных аминов из гексена на карбонилах кобальта в среде растворителя в несколько более жестких условиях (140 бар,  $180$ – $200^\circ\text{C}$ ), однако максимальная степень превращения олефина при этом составила 85% при селективности по первичному амину 32%. В качестве побочных продуктов при одностадийном синтезе аминов наблюдали образование  $\text{C}_{14}$ -углеводорода,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$  и гептанола. Таким образом, большой проблемой гидроаминоалкилирования олефинов является невысокая селективность по целевым продуктам, поэтому современные исследования в основном сосредоточены на разработке каталитических систем, обеспечивающих превращение олефинов в амины требуемой степени замещенности. Например, аминометилирование 1-пентена в среде синтез-газа с повышенным содержанием водорода ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 5$ ) и аммиака в присутствии  $\text{Rh}-\text{Ir}$ -катализической системы протекает с преимущественным образованием первичных гексиламинов [166]. Степень превращения алкена при температуре  $130^\circ\text{C}$  и давлении 78 бар составляла 84–95%; при этом была показана возможность управления селективностью процесса по первичным аминам в диапазоне от 69 до 91% путем варьирования соотношения  $\text{NH}_3$ : олефин: наиболее эффективное подавление образования вторичных аминов наблюдали при восьмикратном избытке аммиака. Особенностью предлагаемой системы является ее повышающаяся селективность по вторичным аминам при уменьшении длины

углеводородной цепи олефина: для бутена данный показатель составлял 22%, тогда как селективность по дибутиламину при конверсии пропена достигала 30%.

Применение в качестве источника синтез-газа метилформиата позволяет осуществлять гидроаминометилирование олефинов в довольно мягких условиях с использованием бифункциональных систем на основе карбонильных комплексов Ru и Rh, катализирующих образование синтез-газа и реакцию аминирования [167]. Конверсию нонена в амины проводили в реакторе автоклавного типа при 130°C и атмосферном давлении с выходами целевых продуктов 55–92%, которые состояли преимущественно из N,N-диметил-*n*-декиламина (88–96%) и некоторого количества разветвленных аминов. Кроме того, авторы отмечают положительный эффект введения комплекса Rh в состав Ru-системы, заключающийся в значительном увеличении скорости гидроаминометилирования как терминалных, так и внутренних алkenов и повышении выхода аминов до 82–93%.

Специфические рутениево-родиевые катализаторы, описанные в [168], представляют собой многофункциональную систему, обеспечивающую протекание сразу нескольких реакций: гидроаминометилирование олефина смесью NH<sub>3</sub>, CO и H<sub>2</sub> и расщепление вторичных и третичных аминов. Предлагаемую тандемную реакцию осуществляли при 120°C под давлением синтез-газа 60 бар с использованием в качестве реагента динциклопентадиена, бутиламина в качестве аминирующего агента и аммиака как донора водорода при контролируемом отщеплении радикала от вторичного амина. Таким образом решается проблема высокой реакционной способности первичных аминов, которые довольно легко подвергаются алкилированию с образованием нецелевых продуктов.

В целом одностадийное превращение CO<sub>2</sub>, водорода и аммиака в алкиламины является перспективным способом в аспекте развития инфраструктуры процессов декарбонизации, однако для повышения уровня готовности технологии необходимо решить следующие задачи:

- разработка каталитических систем с повышенной селективностью по аминам и изучение возможности подавления образования алифатических углеводородов в качестве сопродуктов;

- оптимизация условий осуществления процесса (соотношение компонентов синтез-газа, температура, давление) для повышения производительности систем по целевым продуктам синтеза;

- исследование стабильности катализаторов синтеза Фишера–Тропша в совмещенном процессе получения аминов при соподаче аммиака и оксидов углерода и водорода в режиме длительной эксплуатации контактов для выявления возможного механизма дезактивации или разработки путей повышения стабильности контактов;

- разработка методов выделения спиртов из их смесей с углеводородами для дальнейшего масштабирования этих процессов, например их отделение в виде солей аммония с последующей регенерацией до аминов;

- разработка подходов безразделительного применения аминов в последующих реакциях их превращения как элегантного способа получения высокомаржинальных продуктов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Амины различного строения востребованы во многих сферах промышленности (топливная, целлюлозно-бумажная, горно-обогатительная, агрохимическая, производство ПАВ и т.п.) и тонкой химии (фармацевтика, фунгициды, антиоксиданты и т.п.). При этом различные типы аминов могут быть получены с применением аммиака в качестве источника азота. В настоящее время промышленное производство этих соединений базируется в основном на аминировании спиртов, однако термокатализическое энергозатратное взаимодействие прекурсоров NH<sub>3</sub> и углерода может реализовываться за счет применения специфических методов осуществления реакции и применения специализированных каталитических систем. Это привлекает значительный интерес, поскольку в таких случаях реакция протекает с пониженной селективностью по побочным продуктам, повышенной производительностью или в более мягких условиях. В этом контексте исследования, направленные на разработку устойчивых и/или экономичных стратегий их синтеза, привлекают большой интерес.

Использование аммиака и его производных для различных реакций аминирования является весьма сложной задачей, несмотря на то, что данный подход является чрезвычайно выгодным с экономической и экологической точки зрения.

**Таблица 1.** Промышленные и альтернативные методы получения алкиламинов

УГТ	Метод получения аминов	Обладатель технологии	Сыре	Продукты	Показатели	
					температура, °C	давление, МПа
9	Восстановительное аминирование спиртов	Akzo Nobel, BASF, Dow, Eastman, Huntsman, SOLVAY, Arkema, INEOS, KAO, Taminco, Clariant	Алифатические спирты	Смесь моно-, ди-, и тризамещенных аминов	150–210	1.8–20
2–3	Гетерогенный электрокатализ	—	Смесь CO <sub>2</sub> или CO и NO <sub>3</sub> <sup>−</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>−</sup> , N <sub>2</sub> или NH <sub>3</sub> , алифатические нитрилы	Алкиламины	20–50	Атм.
3	Ферментативный катализ (восстановительное аминирование в присутствии ферментов)	—	Спирты, альдегиды, кетоны	Алкиламины, ариламины	20	Атм.
4–5	Молекулярный катализ (аминирование по Бухвальду–Хартвигу)	—	Спирты, альдегиды, кетоны ароматического ряда	Алкиламины, ариламины	20–120	Атм.
9	Гидроаминирование изобутилена аммиаком	BASF	Изобутилен, аммиак	<i>трем</i> -Бутиламин	300–330	30
3–4	Гидроаминирование прочих олефинов аммиаком	—	Олефин, аммиак	Амины, аналогичные по строению исходного олефина	190–500	Атм.–30
3–4	Модифицированный синтез Фишера–Тропша	—	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub>	Смесь алкиламинов нормального строения до C <sub>20</sub>	170–260	2–20

процесса катализатор / прочие условия	Плюсы	Минусы
Металлсодержащий катализатор на носителе (напр., Ni, Co на оксидах алюминия, кремния) в среде водорода	Доступное сырье и относительно мягкие условия проведения процесса	Практически полное алкилирование первичных аминов до триалкиламинов
Катоды с металлическим покрытием в качестве катализатора (Cu, Co, Pt, Zn). Среда — растворитель или раствор электролита	Доступное сырье. Возможность утилизировать CO <sub>2</sub> и дымовые газы. Энантиоселективность, селективность по целевому продукту достигает 100%	Низкий выход продуктов реакции, периодичность процесса
Различные ферменты и ферментативные системы, напр., трансаминазы, аминодегидрогеназы	Мягкие условия. Высокая селективность. Энантиоселективность до 100%	Невысокая степень превращения сырья, низкая толерантность субстратов к исходным компонентам, узкие температурные диапазоны жизнеспособности ферментов
Металлсодержащие катализаторы (Pd, Ni), функционализированные сложными лигандами, в среде растворителей и электролитов	Мягкие условия, высокая селективность и энантиоселективность (до 100%)	Сложность конструирования активных катализаторов за счет необходимости применения "объемных" лигандов для подавления образования побочных продуктов путем создания конформационных затруднений
Алюмо- и боросиликатные катализаторы на основе пентасила	Селективность до 99%	Жесткие условия, низкая конверсия сырья за проход (10–24%)
Кatalитические системы на основе цеолитов различной природы, модифицированные металлами или металлсодержащие системы на основе Pd, Rh	Дешевое сырье. Минимум побочных продуктов	Низкая конверсия сырья за проход, многостадийность
Fe-системы на носителях с добавками K, Ba, Al и Cu в качестве промоторов, системы на основе благородных металлов	Доступное сырье. Возможность утилизировать CO <sub>2</sub> и дымовые газы предприятий	Жесткие условия протекания процесса, образование в качестве продуктов реакции широкой фракции смеси аминов и углеводородов

Для адаптации, оптимизации, внедрения и промышленной реализации процессов получения аминов необходима прежде всего разработка катализаторов и технологических решений для синтеза этих ценных химических продуктов в крупнотоннажных масштабах, однако ни одна из предлагаемых технологий не может быть реализована в настоящее время из-за ряда ограничений (таблица 1).

Основными препятствиями к внедрению предлагаемых процессов в промышленность являются такие факторы, как малый срок жизни активных катализитических систем, их сложность и дороговизна, отсутствие возможности управления селективностью реакции, большое количество побочных продуктов реакции и, как следствие, необходимость разработки методов и подходов к выделению аминов из образующихся сложных смесей. Кроме того, осуществление реакции в среде растворителя предполагает наличие определенных проблем при масштабировании процесса, тогда как жесткость условий (высокие температуры и/или давления) и малые степени превращения сырья не создают трудностей при увеличении производственной мощности установок и решаются подбором соответствующего аппаратурного оформления процесса и таких технических решений, как включение рецикла сырья в состав технологической схемы.

Особой привлекательностью обладают способы получения аминов путем прямой катализитической конверсии CO<sub>2</sub> в присутствии аммиака как самого дешевого источника азотсодержащих реакционноспособных соединений. Исследования в данном направлении важны в аспекте построения экономически оправданного компонента CCUS-технологий по вовлечению техногенного CO<sub>2</sub> в получение важных химических продуктов. Однако в данном направлении количество исследований до сих пор крайне мало, и для его развития требуется разработка новых tandemных катализитических систем и исследование влияния условий осуществления процесса на распределение продуктов реакции и селективность по целевым аминам.

Вероятно, прогресс в этой области будет связан с разработкой технологических методов создания высокоактивных и селективных катализитических систем для получения аминов заданной структуры.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств государственного задания ИНХС РАН (FFZN-2022-0004 “Улавливание и утилизация диоксида углерода” № 123012300040-4).

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

*Борисов Антон Витальевич*, ст. лаборант, ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-5217-5527>

*Баженов Степан Дмитриевич*, зав.лаб., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suryanarayan N.* Amines Market Size & Share Analysis — Growth Trends & Forecasts. 2024–2029. mordorintelligence.com. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/amines-market> (дата обращения 15.03.2024).
2. *Grand View Research Inc.* Global Amines Market Size & Outlook, 2023–2030. grandviewresearch.com. <https://www.grandviewresearch.com/horizon/outlook/amines-market-size/global> (дата обращения 15.03.2024).
3. *ООО “БизнесСтат”*. Анализ рынка аминов в России в 2019–2023 гг., прогноз на 2024–2028 гг. businesstat.ru. <https://businesstat.ru/catalog/id8579/> (дата обращения 15.03.2024).
4. *Streiff S., Jérôme F.* Hydroamination of non-activated alkenes with ammonia: a holy grail in catalysis // Chem Soc Rev. 2021. V. 50. № 3. P. 1512–1521. <https://doi.org/10.1039/C9CS00873J>
5. *Visek K.* Amines, Fatty. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. December 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0601202022091905.A01>
6. *Danilov A.M.* Research on fuel additives during 2011–2015 // Chem. Technol. Fuels Oils. 2017. V. 53. № 5. P. 705–721. <https://doi.org/10.1007/S10553-017-0853-Z>
7. *Peerman D., Tolberg W., Floyd D.* Reaction of polyamide resins and epoxy resins // Ind. Eng. Chem. 2002. V. 49. № 7. P. 1091–1094. <https://doi.org/10.1021/IE50571A025>
8. *Fan X.-D., Deng Y., Waterhouse J., Pfromm P.* Synthesis and characterization of polyamide resins from soy-based dimer acids and different amides // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 68. P. 305–314. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980411\)68:2<305::AID-POLA>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980411)68:2<305::AID-POLA>3.0.CO;2-1)

9. Nguyen T.A., Gregersen Ø.W., Männle F. Thermal oxidation of polyolefins by mild pro-oxidant additives based on iron carboxylates and lipophilic amines: degradability in the absence of light and effect on the adhesion to paperboard // Polymers (Basel). 2015. V. 7. № 8. P. 1522–1540.  
<https://doi.org/10.3390/POLYM7081468>
10. Bonnaud P.A., Kinjo T., Sato N., Tohyama M. Adhesion and structure of lubricant films: Molecular simulations of amine-based organic additives in base oil at a model of steel surface // Tribol. Int. 2024. V. 193. ID109449.  
<https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2024.109449>
11. Starostina I.A., Stoyanov O.V., Bogdanova S.A., Deberdeev R.J., Kurnosov V.V., Zaikov G.E. Studies on the surface properties and the adhesion to metal of polyethylene coatings modified with primary aromatic amines // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 79. P. 388–397.  
[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010418\)80:3](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010418)80:3)
12. Kemalov A., Kemalov R. Practical aspects of development of universal emulsifiers for aqueous bituminous emulsions // World Appl. Sci. J. 2013. V. 23. № 6. P. 858–862.  
<https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.23.06.13103>
13. Mercado R.A., Salager J.L., Sadtler V., Marchal P., Choplin L. Breaking of a cationic amine oil-in-water emulsion by pH increasing: Rheological monitoring to modelize asphalt emulsion rupture // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2014. V. 458. № 1. P. 63–68.  
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2014.03.109>
14. Kostag M., Jedvert K., Achtel C., Heinze T., El Seoud O.A. Recent advances in solvents for the dissolution, shaping and derivatization of cellulose: quaternary ammonium electrolytes and their solutions in water and molecular solvents // Molecules. 2018. V. 23. № 3. ID511.  
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES23030511>
15. Liang N., Liao R., Xiang M., Mo Y., Yuan Y. Influence of amine compounds on the thermal stability of paper-oil insulation // Polymers (Basel). 2018. V. 10. № 8. ID891.  
<https://doi.org/10.3390/POLYM10080891>
16. Lu Ch., Chen J., Campbell., Rosencrance S., Rabideau J.S. Method for producing paper. 2018 // Patent US № 2018051416A1.
17. Bell J.P. Structure of a typical amine-cured epoxy resin // J. Pol. Sci. A-2: Pol. Phys. 1970. V. 8. № 3. P. 417–436.  
<https://doi.org/10.1002/POL.1970.160080308>
18. Smith I.T. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines // Polymer (Guildf). 1961. V. 2. № C. P. 95–108.  
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(61\)90010-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(61)90010-6)
19. Weinmann D.J., Dangayach K., Smith C. Amine-functional curatives for low temperature cure epoxy coatings-functional curatives for low temperature cure epoxy coatings // J. Coat. Techn. 1996. V. 68. P. 29–38.
20. Abdel-Halim E.S. Amine salts-activated systems for one-step bleaching of cotton fabrics // Carbohydr. Polym. 2013. V. 96. № 1. P. 64–70.  
<https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2013.03.092>
21. Cai J.Y., Evans D.J. Guanidine derivatives used as peroxide activators for bleaching cellulosic textiles // Col. Technol. 2007. V. 123. № 2. P. 115–118.  
<https://doi.org/10.1111/J.1478-4408.2007.00070.X>
22. Alexandratos S.D., Crick D.W. Polymer-supported reagents: Application to separation science // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 3. P. 635–644.  
<https://doi.org/10.1021/IE9503196>
23. Elhalwagy M.E., Elsherbiny A.S., Gemeay A.H. Amine-rich polymers for water purification applications // Mater. Today Chem. 2023. V. 27. ID101344.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101344>
24. Zhao X., Deshmukh S.D., Rokke D.J., Zhang G., Wu Z., Miller J.T., Agrawal R. Investigating Chemistry of metal dissolution in amine-thiol mixtures and exploiting it toward benign ink formulation for metal chalcogenide thin films // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 15. P. 5674–5682.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01566>
25. Gutierrez X., Silva F., Morles A., Pazos D., Rivas H. The use of amines in the stabilization of acidic hydrocarbons in water emulsions. Pet. Sci. Technol. 2003. V. 21. № 7–8. P. 1219–1240.  
<https://doi.org/10.1081/LFT-120018169>
26. Bernstein J.A., Stauder T., Bernstein D.I., Bernstein L. A combined respiratory and cutaneous hypersensitivity syndrome induced by work exposure to quaternary amines // J. Allergy. Clin Immunol. 1994. V. 94. № 2. P. 257–259.  
<https://doi.org/10.1053/ai.1994.v94.a52646>
27. Pigatto P.D., Bigardi A.S., Cusano F. Contact dermatitis to cocamidopropylbetaine is caused by residual amines: Relevance, clinical characteristics, and review of the literature // Am. J. Contact Dermat. 1995. V. 6. № 1. P. 13–16.  
[https://doi.org/10.1016/1046-199X\(95\)90062-4](https://doi.org/10.1016/1046-199X(95)90062-4)
28. Paine M.R.L., Pianegonda N., Huynh T.T., Manefield M., MacLaughlin S.A., Rice S., Barker P.J., Blanksby S.J. Evaluation of hindered amine light stabilisers and their N-chlorinated derivatives as antibacterial and antifungal additives for thermoset surface coatings // Prog. Org. Coat. 2016. V. 99. P. 330–336.  
<https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2016.06.009>
29. Akers A., Ammermann E., Buschmann E., Götz N., Himmelme W., Lorenz G., Pommer E.-H., Rentzea C., Röhl F., Siegel H., Zipperer B., Sauter H., Zippies M. Chemistry and biology of novel amine fungicides: Attempts to improve the antifungal activity of fenpropimorph // Pestic. Sci. 1991. V. 31. № 4. P. 521–538.  
<https://doi.org/10.1002/PS.2780310407>

30. Carvalho M.C., Pereira C., Gonçalves I.C., Pinheiro H.M., Santos A.R., Lopes A., Ferra M.I. Assessment of the biodegradability of a monosulfonated azo dye and aromatic amines // Int. Biod. Biodegr. 2008. V. 62. № 2. P. 96–103.  
<https://doi.org/10.1016/J.IBIO.D.2007.12.008>
31. Benkhaya S., Harfi S.El., Harfi A.El. Classifications, properties and applications of textile dyes: A review // Appl. J. Env. Eng. Sci. 2017. V. 3. № 3. P. 311–320.  
<https://doi.org/10.48422/IMIST.PRSM/AJEE.S-V3I3.9681>
32. Lang Y., Zhou J., Sun J., Liang H., Zhang K., Wang C., Liu Y., Geng T. Effect of different ethylene oxide addition numbers on the performance of polyoxyethylene tallow amine as a pesticide emulsifier // Langmuir. 2024. V. 40. № 2. P. 1503–1514.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03269>
33. Dong H., Xu S., Wang J., Zhang H., Chen Y., Bi L., Zhao Z. Synthesis and herbicidal application of turpentine derivative *p*-menthene type secondary amines as sustainable agrochemicals // New J. Chem. 2020. V. 44. № 20. P. 8280–8288.  
<https://doi.org/10.1039/D0NJ00583E>
34. Yamazaki N., Iguchi T., Higashi F. The reaction of diphenyl carbonate with amines and its application to polymer synthesis // J. Pol. Sci.: Pol. Chem. Ed. 1979. V. 17. № 3. P. 835–841.  
<https://doi.org/10.1002/POL.1979.170170322>
35. Froidevaux V., Negrell C., Caillol S., Pascault J.P., Boutevin B. Biobased amines: from synthesis to polymers; present and future // Chem Rev. 2016. V. 116. № 22. P. 14181–14224.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00486>
36. Willars M., Hampson N.A., Atkinson A., Marshall A. The corrosion of iron in hydrochloric acid: Inhibition by amines // Surf. Technol. 1976. V. 4. № 5. P. 465–472.  
[https://doi.org/10.1016/0376-4583\(76\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0376-4583(76)90059-5)
37. Badran B.M., Mohammed H.A., Aglan H.A. Effect of different polymers on the efficiency of water-borne methyl amine adduct as corrosion inhibitor for surface coatings // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. № 4. P. 879–885.  
<https://doi.org/10.1002/APP.10704>
38. Hamed O., Lail B.A., Deghles A., Qasem B., Azzaoui K., Obied A.A., Algarra M., Jodeh S. Synthesis of a cross-linked cellulose-based amine polymer and its application in wastewater purification // Environmental Science and Pollution Research. 2019. V. 26. № 27. P. 28080–28091.  
<https://doi.org/10.1007/S11356-019-06001-4>
39. Filippov L.O., Duverger A., Filippova I.V., Kasaini H., Thiry J. Selective flotation of silicates and Ca-bearing minerals: the role of non-ionic reagent on cationic flotation // Miner Eng. 2012. V. 36–38. P. 314–323.  
<https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2012.07.013>
40. Wang R., Zhao H., Qi C., Yang X., Zhang S., Li M., Wang L. Novel tertiary amine-based biphasic solvent for energy-efficient CO<sub>2</sub> capture with low corrosivity // Energy. 2022. V. 260. ID125045.  
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2022.125045>
41. Meng F., Ju T., Han S., Lin L., Li J., Chen K., Jiang J. Study on the effectiveness of ionic liquid-based biphasic amine solvent in removing H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> from biogas and its influential characteristics // Chem. Eng. J. 2023. V. 474. ID145805.  
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.145805>
42. Wang R., Liu S., Li Q., Zhang S., Wang L., An S. CO<sub>2</sub> capture performance and mechanism of blended amine solvents regulated by N-methylcyclohexylamine // Energy. 2021. V. 215. ID119209.  
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2020.119209>
43. Ferruti P., Marchisio M.A., Duncan R. Poly(amido-amine)s: biomedical applications // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. P. 332–355.  
[https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20020401\)23:5/6](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20020401)23:5/6)
44. Boehm J.C., Smietana J.M., Sorenson M.E., Garigipati R.S., Gallagher T.F., Sheldrake P.L., Bradbeer J., Badger A.M., Laydon J.T., Lee J.C., Hillegass L.M., Griswold D.E., Breton J.J., Chabot-Fletcher M.C., Adams J.L. 1-Substituted 4-aryl-5-pyridinylimidazoles: A new class of cytokine suppressive drugs with low 5-lipoxygenase and cyclooxygenase inhibitory potency // J. Med. Chem. 1996. V. 39. № 20. P. 3929–3937.  
<https://doi.org/10.1021/jm9604150>
45. Chung J.-Y., Hwang U., Kim J., Kim N.-Y., Nam J., Jung J., Kim S.-H., Cho J.K., Lee B., Park I.-K., Suhr J., Nam J.-D. Amine-functionalized lignin as an eco-friendly antioxidant for rubber compounds // ACS Sustain. Chem. Eng. 2023. V. 11. № 6. P. 2303–2313.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05878>
46. Sirisinha C., Phoowakeereewiwat S., Saeoui P. Cure and dynamic mechanical properties in peroxide-cured isoprene rubber: effects of stearic acid and amine-based antioxidant // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 8. P. 1779–1785.  
<https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2004.03.002>
47. *Chemanalyst*. Alkyl Amine Market Analysis: Industry Market Size, Plant Capacity, Process, Technology, Operating Efficiency, Demand & Supply, End-Use, Foreign Trade, Type, Sales Channel, Regional Demand, Company Share, Manufacturing Process, Policy and Regulatory Landscape, 2015–2030. chemanalyst.com.  
<https://www.chemanalyst.com/industry-report/alkyl-amine-market-670> (дата обращения — 18.03.2024).
48. Brudermüller M. BASF Report 2022.  
<https://report.bASF.com>  
[https://report.bASF.com/2022/en/\\_assets/downloads/entire-bASF-ar22.pdf](https://report.bASF.com/2022/en/_assets/downloads/entire-bASF-ar22.pdf). (дата обращения 15.05.2024).

49. *Chemanalyst*. Methyl Amine Market Analysis: Industry Market Size, Plant Capacity, Production, Operating Efficiency, Demand & Supply, End-User Industries, Sales Channel, Regional Demand, Company Share, Manufacturing Process, 2015–2032. chemanalyst.com.  
<https://www.chemanalyst.com/industry-report/methyl-amine-market-2864> (дата обращения 18.03.2024).
50. *Balkier A., Kijenski J.* Catalytic // Catal. Rev. Sci. Eng. 1985. V. 27. № 4. P. 653–697.  
<https://doi.org/10.1080/01614948508064235>
51. *Li J., Zhang Y., Kuruvinashetti K., Kornienko N.* Construction of C–N bonds from small-molecule precursors through heterogeneous electrocatalysis // Nat. Rev. Chem. 2022. V. 6. № 5. P. 303–319.  
<https://doi.org/10.1038/s41570-022-00379-5>
52. *Dub P.A., Gordon J.C.* The role of the metal-bound N–H functionality in Noyori-type molecular catalysts // Nat. Rev. Chem. 2018. V. 2. № 12. P. 396–408.  
<https://doi.org/10.1038/s41570-018-0049-z>
53. *Veisi H., Safarimehr P., Hemmati S.* Buchwald–Hartwig C–N cross coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles immobilized on thio modified-multi walled carbon nanotubes as heterogeneous and recyclable nanocatalyst // Mat. Sci. Eng.: C. 2019. V. 96. P. 310–318.  
<https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2018.11.026>
54. *Legnani L., Bhawal B.N., Morandi B.* Recent developments in the direct synthesis of unprotected primary amines // Synthesis (Stuttg). 2017. V. 49. № 04. P. 776–789.  
<https://doi.org/10.1055/S-0036-1588371>
55. *Gooßen L.J., Huang L., Arndt M., Gooßen K., Heydt H.* Late transition metal-catalyzed hydroamination and hydroamidation // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 7. P. 2596–2697.  
<https://doi.org/10.1021/cr300389u>
56. *Gao S., Zhu X., Li X., Wang Y., Zhang Y., Xie S., An J., Chen F., Liu S., Xu L.* Thermodynamic study of direct amination of isobutylene to *tert*-butylamine // Chin. J. Catal. 2017. V. 38. № 1. P. 106–114.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62550-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62550-0)
57. *Reznichenko A.L., Hultsch K.C.* Hydroamination of alkenes // Organic Reactions. 2015. V. 88. № 1. P. 1–554.  
<https://doi.org/10.1002/0471264180.OR088.01>
58. *Sango T., Fischer N., Henkel R., Roessner F., Steen E. Van, Claeys M.* Formation of nitrogen containing compounds from ammonia co-fed to the Fischer–Tropsch synthesis // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 502. P. 150–156.  
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.06.006>
59. *Rausch A.K., Schubert L., Henkel R., van Steen E., Claeys M., Roessner F.* Enhanced olefin production in Fischer–Tropsch synthesis using ammonia containing synthesis gas feeds // Catal. Today. 2016. V. 275. P. 94–99.  
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2016.02.002>
60. *Kizilkaya A.C., Martínez-Monje M.E., Prieto G.* Synthesis of acetonitrile from NH<sub>3</sub>/syngas mixtures on molybdenum nitride: Insights into the reaction mechanism // Catal. Today. 2024. V. 442. ID114947.  
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2024.114947>
61. *Gredig S.V., Koeppel R.A., Baiker A.* Palladium catalyzed synthesis of methylamines from carbon dioxide, hydrogen and ammonia // Catal. Letters. 1997. V. 46. № 1–2. P. 49–55.  
<https://doi.org/10.1023/A:1019085511301/METRICS>
62. *Einemann M., Neumann F., Roessner F.* Influence of ammonia and different promoters on the iron-based Fischer-Tropsch synthesis // Chem. Cat. Chem. 2024. V. 16. № 18. ID e202400726.  
<https://doi.org/10.1002/CCTC.202400726>
63. *Gardner D.A., Clark R.T.* Catalytic process for preparing ethyl amines // Patent US № 4255357A 1980.
64. *Martinez P.J.V., Fowlkes R.L.* Synthesis of lower alkyl amines // Patent US № 4314084A February 1982.
65. *Baiker A.* Utilization of carbon dioxide in heterogeneous catalytic synthesis // Appl. Organomet. Chem. 2000. V. 14. № 12. P. 751–762.  
[https://doi.org/10.1002/1099-0739\(200012\)14:12<751::AID-AOC85>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1099-0739(200012)14:12<751::AID-AOC85>3.0.CO;2-J)
66. *Hayes K.S.* Industrial processes for manufacturing amines // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 221. № 1–2. P. 187–195.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00813-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00813-4)
67. *Yue C., Gu L., Zhang Z., Wei X., Yang H.* Nickel- and cobalt-based heterogeneous catalytic systems for selective primary amination of alcohol with ammonia // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 6. ID103865.  
<https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2022.103865>
68. *Jeon H.Y., Shin C.H., Jung H.J., Hong S.B.* Catalytic evaluation of small-pore molecular sieves with different framework topologies for the synthesis of methylamines // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 305. № 1. P. 70–78.  
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2006.02.044>
69. *Qiao Y., Wu P., Xiang X., Yang M., Wang Q., Tian P., Liu Z.* SAPO-34 synthesized with n-butylamine as a template and its catalytic application in the methanol amination reaction // Chin. J. Cat. 2017. V. 38. № 3. P. 574–582.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62775-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62775-X)
70. *Liu Z., Wang Q., Liu S., Yang M., Fan D., Zhu D., Tian P.* Synthesis of SAPO-34 by utilizing spent indust-

- rial MTO catalyst and their catalytic applications // Mat. Today Sust. 2023. V. 21. ID100302.  
<https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2022.100302>
71. Wu P., Yang M., Zhang W., Zeng S., Gao M., Xu S., Tian P., Liu Z. Silicoaluminophosphate molecular sieve DNL-6: Synthesis with a novel template, N,N'-dimethylethylenediamine, and its catalytic application // Chin. J. Cat. 2018. V. 39. № 9. P. 1511–1519.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63122-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63122-5)
72. Tijsebaert B., Yilmaz B., Müller U., Gies H., Zhang W., Bao X., Xiao F. S., Tatsumi T., De Vos D. Shape-selective synthesis of methylamines over the RRO zeolite Al-RUB-41 // J. Catal. 2011. V. 278. № 2. P. 246–252.  
<https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2010.12.010>
73. Wang T., Ibañez J., Wang K., Fang L., Sabbe M., Michel C., Paul S., Pera-Titus M., Sautet P. Rational design of selective metal catalysts for alcohol amination with ammonia // Nat. Catal. 2019. V. 2. № 9. P. 773–779.  
<https://doi.org/10.1038/s41929-019-0327-2>
74. Kita Y., Kuwabara M., Yamadera S., Kamata K., Hara M. Effects of ruthenium hydride species on primary amine synthesis by direct amination of alcohols over a heterogeneous Ru catalyst // Chem. Sci. 2020. V. 11. № 36. P. 9884–9890.  
<https://doi.org/10.1039/D0SC03858J>
75. Gao X., Sahsah D., Heyden A., Bond J.Q. Analysis of thermodynamics, kinetics, and reaction pathways in the amination of secondary alcohols over Ru/SiO<sub>2</sub> // J. Catal. 2023. V. 424. P. 74–90.  
<https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2023.05.003>
76. Verma R., Jing Y., Liu H., Aggarwal V., Kumar Goswami H., Bala E., Ke Z., Kumar Verma P. Employing ammonia for diverse amination reactions: recent developments of abundantly available and challenging nitrogen sources // Eur. J. Org. Chem. 2022. V. 2022. № 25. ID e202200298.  
<https://doi.org/10.1002/EJOC.202200298>
77. Gunanathan C., Milstein D. Selective synthesis of primary amines directly from alcohols and ammonia // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 45. P. 8661–8664.  
<https://doi.org/10.1002/ANIE.200803229>
78. Best F., Mundstock A., Richter H., Kjølling P.A., Hindricks K.D.J., Huang A., Behrens P., Caro J. Controlled methylamine synthesis in a membrane reactor featuring a highly steam selective K<sup>+</sup>-LTA membrane // Micro. Mesop. Mat. 2022. V. 337. ID111920.  
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2022.111920>
79. Irrgang T., Kempe R. Transition-metal-catalyzed reductive amination employing hydrogen // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 17. P. 9583–9674.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00248>
80. Luo D., He Y., Yu X., Wang F., Zhao J., Zheng W., Jiao H., Yang Y., Li Y., Wen X. Intrinsic mechanism of active metal dependent primary amine selectivity in the reductive amination of carbonyl compounds // J. Catal. 2021. V. 395. P. 293–301.  
<https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2021.01.016>
81. Kim J.E., Choi S., Balamurugan M., Jang J.H., Nam K.T. Electrochemical C–N bond formation for sustainable amine synthesis // Trends. Chem. 2020. V. 2. № 11. P. 1004–1019.  
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.09.003>
82. Lehnher D., Lam Y.H., Nicastri M.C., Liu J., Newman J.A., Regalado E.L., Dirocco D.A., Rovis T. Electrochemical synthesis of hindered primary and secondary amines via proton-coupled electron transfer // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 1. P. 468–478.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b10870>
83. Wu S., Huang X., Zhang H., Wei Z., Wang M. Efficient electrochemical hydrogenation of nitroaromatics into arylamines on a CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel cathode in an alkaline electrolyte // ACS Catal. 2022. V. 12. № 1. P. 58–65.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03763>
84. Zhang D., Chen J., Hao Z., Jiao L., Ge Q., Fu W.-F., Lv X.-J. Highly efficient electrochemical hydrogenation of acetonitrile to ethylamine for primary amine synthesis and promising hydrogen storage // Chem. Catalysis. 2021. V. 1. № 2. P. 393–406.  
<https://doi.org/10.1016/j.chechat.2021.03.012>
85. Wu D., Li J., Yao L., Xie R., Peng Z. An electrochemical ethylamine/acetonitrile redox method for ambient hydrogen storage // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 46. P. 55292–55298.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c20498>
86. Wu Y., Jiang Z., Lin Z., Liang Y., Wang H. Direct electrosynthesis of methylamine from carbon dioxide and nitrate // Nat. Sust. 2021. V. 4. № 8. P. 725–730.  
<https://doi.org/10.1038/s41893-021-00705-7>
87. Rooney C.L., Wu Y., Tao Z., Wang H. Electrochemical reductive N-methylation with CO<sub>2</sub> enabled by a molecular catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 47. P. 19983–19991.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c10863>
88. Tao Z., Rooney C.L., Liang Y., Wang H. Accessing organonitrogen compounds via C–N coupling in electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 47. P. 19630–19642.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c10714>
89. Rooney C.L., Wu Y., Tao Z., Wang H. Electrochemical N-methylation with CO<sub>2</sub> enabled by a molecular catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 47. P. 19983–19991.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c10863>
90. Tao Z., Wu Y., Wu Z., Shang B., Rooney C., Wang H. Cascade electrocatalytic reduction of carbon dioxide and nitrate to ethylamine // J. Ener. Chem. 2022. V. 65. P. 367–370.  
<https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2021.06.007>

91. *Jia R., Liu H., Li S., Lian Y., Dai Y., Wang Y.* A kinetic study on the electrochemical hydrogenation of N,N-dimethylformamide to trimethylamine // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. V. 15. № 5. P. 3914–3921. <https://doi.org/10.20964/2020.05.39>
92. *Slabu I., Galman J.L., Lloyd R.C., Turner N.J.* Discovery, engineering, and synthetic application of transaminase biocatalysts // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 12. P. 8263–8284. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02686.93>
93. *Grogan G.* Synthesis of chiral amines using redox biocatalysis // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2018. V. 43. P. 15–22. <https://doi.org/10.1016/J.CBPA.2017.09.008>
94. *Fuchs M., Tauber K., Sattler J., Lechner H., Pfeffer J., Kroutil W., Faber K.* Amination of benzylic and cinnamic alcohols via a biocatalytic, aerobic, oxidation–transamination cascade // *RSC Adv.* 2012. V. 2. № 15. P. 6262–6265. <https://doi.org/10.1039/C2RA20800H>
95. *Schätzle S., Steffen-Munsberg F., Thontowi A., Höhne M., Robins K., Bornscheuer U.T.* Enzymatic asymmetric synthesis of enantiomerically pure aliphatic, aromatic and arylaliphatic amines with (R)-selective amine transaminases // *Adv. Synth. Catal.* 2011. V. 353. № 13. P. 2439–2445. <https://doi.org/10.1002/ADSC.201100435>
96. *Gomm A., O'Reilly E.* Transaminases for chiral amine synthesis // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2018. V. 43. P. 106–112. <https://doi.org/10.1016/J.CBPA.2017.12.007>
97. *Guo F., Berglund P.* Transaminase biocatalysis: optimization and application // *Green Chem.* 2017. V. 19. № 2. P. 333–360. <https://doi.org/10.1039/C6GC02328B>
98. *Knaus T., Böhmer W., Mutti F.G.* Amine dehydrogenases: efficient biocatalysts for the reductive amination of carbonyl compounds // *Green Chem.* 2017. V. 19. № 2. P. 453–463. <https://doi.org/10.1039/C6GC01987K>
99. *Dold S.M., Syldatk C., Rudat J.* Transaminases and their Applications // *Green Biocat.* 2016. P. 715–746. <https://doi.org/10.1002/9781118828083.CH29>
100. *Patil M.D., Grogan G., Bommarius A., Yun H.* Recent advances in  $\omega$ -transaminase-mediated biocatalysis for the enantioselective synthesis of chiral amines // *Catal.* 2018. V. 8. № 7. ID254. <https://doi.org/10.3390/CATAL8070254>
101. *Inoue F., Kashihara M., Yadav M.R., Nakao Y.* Buchwald–Hartwig Amination of Nitroarenes // *Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 43. P. 13307–13309. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201706982>
102. *Pithani S., Malmgren M., Aurell C.J., Nikitidis G., Friis S.D.* Biphasic aqueous reaction conditions for process-friendly palladium-catalyzed C–N cross-coupling of aryl amines // *Org. Process Res. Dev.* 2019. V. 23. № 8. P. 1752–1757. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00237>
103. *Tian X., Lin J., Zou S., Lv J., Huang Q., Zhu J., Huang S., Wang Q.* [Pd(IPr<sup>\*</sup>R)(acac)Cl]: efficient bulky Pd–NHC catalyst for Buchwald–Hartwig C–N cross-coupling reaction // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 861. P. 125–130. <https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2018.02.035>
104. *Dennis J.M., White N.A., Liu R.Y., Buchwald S.L.* Pd-Catalyzed C–N coupling reactions facilitated by organic bases: mechanistic investigation leads to enhanced reactivity in the arylation of weakly binding amines // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 5. P. 3822–3830. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00237>
105. *Panahi F., Daneshgar F., Haghghi F., Khalafi-Nezhad A.* Immobilized Pd nanoparticles on silica-starch substrate (PNP-SSS): Efficient heterogeneous catalyst in Buchwald–Hartwig C–N cross coupling reaction // *J. Organomet. Chem.* 2017. V. 851. P. 210–217. <https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2017.09.037>
106. *Lim T., Byun S., Kim B.M.* Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Catalyzed Buchwald–Hartwig amination of aryl fluorosulfonates with aryl amines // *Asian J Org Chem.* 2017. V. 6. № 9. P. 1222–1225. <https://doi.org/10.1002/AJOC.201700064>
107. *Chen Z., Zeng H., Girard S.A., Wang F., Chen N., Li C.-J.* Formal direct cross-coupling of phenols with amines // *Angew. Chem.* 2015. V. 127. № 48. P. 14695–14699. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201506751>
108. *Veisi H., Saracheoglu P., Hemmati S.* Palladium(II) anchored on polydopamine coated-magnetic nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>PDA@Pd(II))): a heterogeneous and core–shell nanocatalyst in Buchwald–Hartwig C–N cross coupling reactions // *Polyhedron.* 2018. V. 156. P. 64–71. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2018.09.019>
109. *Veisi H., Tamoradi T., Karmakar B., Hemmati S.* Green tea extract-modified silica gel decorated with palladium nanoparticles as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for Buchwald–Hartwig C–N cross-coupling reactions // *J. Phys. Chem. Sol.* 2020. V. 138. ID109256. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2019.109256>
110. *Villatoro R.S., Belfield J.R., Arman H.D., Hernandez L.W., Simmons E.M., Garlets Z.J., Wisniewski S.R., Coombs J.R., Frantz D.E.* General Method for Ni–C–N cross-couplings of (hetero)aryl chlorides with anilines and aliphatic amines under homogeneous conditions using a dual-base strategy // *Organometallics.* 2023. V. 42. № 21. P. 3164–3172. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00419>

111. Liu R.Y., Dennis J.M., Buchwald S.L. The quest for the ideal base: rational design of a nickel precatalyst enables mild, homogeneous C–N cross-coupling // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 9. P. 4500–4507. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00286>
112. Müller T.E., Beller M. Metal-initiated amination of alkenes and alkynes† // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 2. P. 675–703. <https://doi.org/10.1021/CR960433D>
113. Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H. Amines, Aliphatic. Ullmann's Enc. Ind. Chem. 2000. [https://doi.org/10.1002/14356007.A02\\_001](https://doi.org/10.1002/14356007.A02_001)
114. Krimen L.I., Cota D.J. The ritter reaction // *Org. React.* 2011. P. 213–325. <https://doi.org/10.1002/0471264180.OR017.03>
115. Chheda B.D., Pendergast J.G., Rangavajjula S., Trauth D.M. Process for preparation of tertiary alkyl primary amines // Patent WO № 2014165586A2. 2014.
116. Teter J.W. Production of organic compounds containing nitrogen // Patent US № 2381470A. 1945.
117. Yang Y., Wong N.I., Teo P. Formal // *Eu. J. Org. Chem.* 2015. V. 2015. № 6. P. 1207–1210. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201403654>
118. Strom A.E., Hartwig J.F. One-pot anti-markovnikov hydroamination of unactivated alkenes by hydro-zirconation and amination // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. № 17. P. 8909–8914. <https://doi.org/10.1021/jo401498w>
119. Li Y., Marks T.J. Organolanthanide-catalyzed intramolecular hydroamination/cyclization of amino-alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 39. P. 9295–9306. <https://doi.org/10.1021/ja9612413>
120. Ryu J.S., Li G.Y., Marks T.J. Organolanthanide-catalyzed regioselective intermolecular hydroamination of alkenes, alkynes, vinylarenes, di- and trivinylarenes, and methylenecyclopropanes. Scope and mechanistic comparison to intramolecular cyclohydroaminations // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 41. P. 12584–12605. <https://doi.org/10.1021/ja035867m>
121. Hölderich W.F., Heitmann G. Synthesis of intermediate and fine chemicals on heterogeneous catalysts with respect to environmental protection // *Catal. Today.* 1997. V. 38. № 2. P. 227–233. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00071-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00071-0)
122. Peterson J.O.H., Fales H.S. Amines via the amination of olefins // Patent US № 4307250A. 1981.
123. Peterson J.O.H., Fales H.S. Amines via the amination of olefins // Patent US № M4375002A. 1983.
124. Taglieber V., Hoelderich W., Kummer R., Mross W.D., Saladin G. Production of amines from an olefin and ammonia or a primary or secondary amine // Patent US № 4929759A. 1990.
125. Suryanarayanan N. Alkyl Amines Market Size & Share Analysis — Growth Trends & Forecasts (2024–2029). <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/alkylamines-market> (дата обращения 15.03.2024).
126. Taglieber V., Hoelderich W., Kummer R., Mross W.D., Saladin G. Preparation of tert-butylamine from isobutene // Patent US № 4929758A. 1990.
127. Brudermüller M. BASF completes capacity expansion for tertiary butylamine in Nanjing, China. <https://report.bASF.com> <https://www.bASF.com/jp/en/media/news-releases/global/2015/09/capacit-expansion-tba-nanjing.html> (дата обращения 15.05.2024).
128. Mizuno N., Tabata M., Uematsu T., Iwamoto M. 1.8 Direct amination of lower alkenes with ammonia over zeolite catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. V. 90. № C. P. 71–76. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61801-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61801-7)
129. Deeba M., Ford M.E., Johnson T.A. Direct amination of ethylene by zeolite catalysis // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. № 8. P. 562–563. <https://doi.org/10.1039/C39870000562>
130. Deeba M., Ford M.E. Direct amination of olefins: A comparative study over erionite and Y zeolites // *Zeolites*. 1990. V. 10. № 8. P. 794–797. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90064-X](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90064-X)
131. Ho C.R., Bettinson L.A., Choi J., Head-Gordon M., Bell A.T. Zeolite-catalyzed isobutene amination: mechanism and kinetics // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 8. P. 7012–7022. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01799>
132. Hares K., Wegener H.W., Roth T.F.H., Reichert R., Vogt D., Seidensticker T. Primary amines from alkenes and carbonyl compounds: highly selective hydrogenation of oximes using a homogeneous Ru-catalyst // *Catal. Sci. Technol.* 2024. V. 14. № 10. P. 2940–2950. <https://doi.org/10.1039/D4CY00368C>
133. Du Y.D., Chen B.H., Shu W. Direct access to primary amines from alkenes by selective metal-free hydroamination // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 18. P. 9875–9880. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202016679>
134. Masahide Y., Ryuji K., Hiroshi T., Daigo U., Kazuaki I., Koutaro J., Tsutomu S., Toshiaki Y. Redox-photosensitized aminations of 1,2-a-1,3-cycloalkadienes, arylcyclopropanes, and quadricyclane with ammonia // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. № 20. P. 7618–7624. <https://doi.org/10.1021/jo030053>
135. Khedkar V., Tillack A., Benisch C., Melder J.P., Beller M. Base-catalyzed hydroamination of ethylene with diethylamine // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 241. № 1–2. P. 175–183. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2005.06.068>

136. *Boehling R., Steinbrenner U., Funke F., Dier R.* Method for producing amines by means of olefin amination in the presence of unsaturated nitrogen compounds // Patent WO № 03042156A1. 2003.
137. *Reznichenko A.L., Nguyen H.N., Hultsch K.C.* Asymmetric intermolecular hydroamination of unactivated alkenes with simple amines // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 47. P. 8984–8987.  
<https://doi.org/10.1002/ANIE.201004570>
138. *Funke F., Steinbrenner U., Boehling R.* Method for producing dialkyl ethyl amines from dialkyl amines and ethylene // Patent WO № 03042155A2. 2003.
139. *Miller D.C., Ganley J.M., Musacchio A.J., Sherwood T.C., Ewing W.R., Knowles R.R.* Anti-markovnikov hydroamination of unactivated alkenes with primary alkyl amines // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 42. P. 16590–16594.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b08746>
140. *Kurtz A.N.* Production of methylamines // Patent US № 3444203A. 1969.
141. *Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V.* Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. № 5. P. 445–474.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>
142. *Kulikova M.V., Khadzhiev S.N.* Metal-containing nano-dispersions as Fischer–Tropsch catalysts in three-phase slurry reactors // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. № 12. P. 1173–1176.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544117060202>
143. *Kulikova M.V.* The new Fischer-Tropsch process over ultrafine catalysts // *Catal. Today.* 2020. V. 348. P. 89–94.  
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.09.036>
144. *Corbin D.R., Schwarz S., Sonnichsen G.C.* Methylamines synthesis: A review // *Catal. Today.* 1997. V. 37. № 2. P. 71–102.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00003-5)
145. *Kliger G.A., Glebov L.S., Popova T.P., Marchevskaya E.V., Berezkin V.G., Loktev S.M.* Carbon number distribution and the chain-growth mechanism of products in the modified Fischer–Tropsch synthesis on a reduced promoted fused magnetite catalyst // *J. Catal.* 1988. V. 111. № 2. P. 418–420.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90100-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90100-5)
146. *Gredig S.V., Koeppel R.A., Baiker A.* Comparative study of synthesis of methylamines from carbon oxides and ammonia over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Catal. Today.* 1996. V. 29. № 1–4. P. 339–342.  
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00301-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00301-0)
147. *European Commission.* EDGAR — The emissions database for global atmospheric research.  
[https://edgar.jrc.ec.europa.eu/country\\_profile/WORLD](https://edgar.jrc.ec.europa.eu/country_profile/WORLD) (дата обращения — 19.05.2024).
148. *Vogt E.T.C., Weckhuysen B.M.* The refinery of the future // *Nature.* 2024. V. 629. № 8011. P. 295–306.  
<https://doi.org/10.1038/s41586-024-07322-2>
149. *Hoeppe P.* Trends in weather related disasters — Consequences for insurers and society // *Weather Clim. Extrem.* 2016. V. 11. P. 70–79.  
<https://doi.org/10.1016/J.WACE.2015.10.002>
150. *Achakulwisut P., Erickson P., Guivarch C., Schaeffer R., Brutschin E., Pye S.* Global fossil fuel reduction pathways under different climate mitigation strategies and ambitions // *Nat. Com.* 2023. V. 14. № 1. P. 1–15.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-41105-z>
151. *Jaccard M.* Sustainable fossil fuels: the unusual suspect in the quest for clean and enduring energy. Cambridge University Press. 2006.
152. *Crippa M., Guizzardi D., Solazzo E., Muntean M., Schaaf E., Monforti-Ferrario F., Banja M., Olivier J.G.J., Grassi G., Rossi S., Vignati E.* GHG Emissions of All World Countries. 2021 Report, EUR30831 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg.  
<https://doi.org/10.2760/173513>
153. *Shugurov M.* International cooperation on climate research and green technologies in the face of sanctions: The case of Russia // *Green Fin.* 2023. V. 5. № 2. P. 102–153.  
<https://doi.org/10.3934/GF.2023006>
154. *Liu S., Wang M., Cheng Q., He Y., Ni J., Liu J., Yan C., Qian T.* Turning waste into wealth: sustainable production of high-value-added chemicals from catalytic coupling of carbon dioxide and nitrogenous small molecules // *ACS Nano.* 2022. V. 16. № 11. P. 17911–17930.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c09168>
155. *Blay-Roger R., Nawaz M.A., Baena-Moreno F.M., Bobadilla L.F., Reina T.R., Odriozola J.A.* Tandem catalytic approaches for CO<sub>2</sub> enriched Fischer-Tropsch synthesis // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2024. V. 103. ID101159.  
<https://doi.org/10.1016/J.PECS.2024.101159>
156. *Meng W., de Jong B.C.A., van de Bovenkamp H.V., Boer G.J., Leendert Bezemer G., Julian Dugulan A., Xie J.* Selectivity control between reverse water-gas shift and fischer-tropsch synthesis in carbon-supported iron-based catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 489. ID151166.  
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.151166>
157. *Murciano R., Serra J.M., Martínez A.* Direct hydrogenation of CO<sub>2</sub> to aromatics via Fischer–Tropsch route over tandem K-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+H-ZSM-5 catalysts: Influence of zeolite properties // *Catal. Today.* 2024. V. 427. ID114404.  
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2023.114404>
158. *Gredig S.V., Koeppel R.A., Baiker A.* Synthesis of methylamines from carbon dioxide and ammonia //

- J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. № 1. P. 73–74.  
<https://doi.org/10.1039/C39950000073>
159. *Gredig S.V., Maurer R., Koeppel R.A., Baiker A.* Copper-catalyzed synthesis of methylamines from CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>. Influence of support // J. Mol. Catal. A: Chem. 1997. V. 127. № 1–3. P. 133–142.  
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00117-9)
160. *Auer S.M., Gredig S.V., Köppel R.A., Baiker A.* Synthesis of methylamines from CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> over Cu–Mg–Al mixed oxides // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 141. № 1–3. P. 193–203.  
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00263-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00263-5)
161. *Gredig S.V., Koeppel R.A., Baiker A.* Synthesis of methylamines from CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and NH // Catalytic behaviour of various metal-alumina catalysts. Appl. Catal. A: Gen. 1997. V. 162. № 1–2. P. 249–260.  
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00107-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00107-5)
162. *Beydoun K., Thenert K., Streng E.S., Brosinski S., Leitner W., Klankermayer J.* Selective synthesis of trimethylamine by catalytic N-methylation of ammonia and ammonium chloride by utilizing carbon dioxide and molecular hydrogen // Chem. Cat. Chem. 2016. V. 8. № 1. P. 135–138.  
<https://doi.org/10.1002/CCTC.201501116>
163. *Kalck P., Urrutigoity M.* Tandem Hydroaminomethylation Reaction to Synthesize Amines from Alkenes // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 7. P. 3833–3861.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00667>
164. *Knifton J.F.* Primary amine syntheses from syngas, olefins and ammonia // Catal. Today. 1997. V. 36. № 3. P. 305–310.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00225-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00225-8)
165. *Knifton J.F., Lin J.J.* Syngas reactions Part XV. Primary amine syntheses from olefins, syngas and ammonia // J. Mol. Catal. 1993. V. 81. № 1. P. 27–36.  
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)80020-U](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)80020-U)
166. *Zimmermann B., Herwig J., Beller M.* The first efficient hydroaminomethylation with ammonia: with dual metal catalysts and two-phase catalysis to primary amines // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. № 16. P. 2372–2375.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990816\)38:16<2372::AID-ANIE2372>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990816)38:16<2372::AID-ANIE2372>3.0.CO;2-H)
167. *Karakhanov E., Maksimov A., Kardasheva Y., Runova E., Zakharov R., Terenina M., Kenneally C., Arredondo V.* Methylformate as replacement of syngas in one-pot catalytic synthesis of amines from olefins // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. № 2. P. 540–547.  
<https://doi.org/10.1039/C3CY00862B>
168. *Fuchs S., Rösler T., Grabe B., Kampwerth A., Meier G., Strutz H., Behr A., Vorholt A.J.* Synthesis of primary amines via linkage of hydroaminomethylation of olefins and splitting of secondary amines // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 550. P. 198–205.  
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2017.11.010>

## ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В КАЧЕСТВЕ ПРОМОТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ (ОБЗОР)

© 2024 г. М. С. Кудрявцева\*, А. Н. Петухов,  
Д. Н. Шаблыкин, Е. А. Степанова

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, 603022 Россия

\*E-mail: kudryavtseva.m.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 15 июля 2024 г.

После доработки 8 декабря 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

Впервые проведен обзор ионных жидкостей (ИЖ), являющихся перспективными промоторами гидратообразования. В работе описана эффективность промотирования и кратко сформулированы основные принципы промотирования гидратообразования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  имидазолиевыми, фосфониевыми, аммониевыми, гидроксильными и пропиловыми ионными жидкостями. Из проведенного обзора следует, что наибольшее количество исследований проведено с использованием имидазолиевых ИЖ, которые являются поверхностно-активными веществами и значительно улучшают кинетику процесса гидратообразования. Фосфониевые ионные жидкости этилтрибутилфосфония гексафторфосфат и трибутилгексафосфония гексафторфосфат улучшают как кинетику, так и термодинамику процесса гидратообразования. Они показали наибольшую функциональность из рассмотренных ИЖ, т.к. одновременно повысили температуру газогидратного равновесия, уменьшили время индукции, а также увеличили количество газа в газогидратной фазе. Показано, что рассматриваемые аммониевые ИЖ эффективно снижают давление и увеличивают температуру диссоциации газовых гидратов. Гидроксильная ИЖ 1-гидроксиэтил-1-метилморфолиний хлорид не заполняет газогидратные полости, однако искаляет решетку газового гидрата, что приводит к увеличению количества газа в газогидратной фазе. Рассмотренные пропиловые ионные жидкости позволяют снизить как давление диссоциации газовых гидратов, так и увеличить содержание газа в газогидратной фазе. Таким образом, подбор ионных жидкостей в качестве промоторов гидратообразования является индивидуальным для каждой из задач при разделении и очистке природного газа.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, газовые гидраты, промоторы, метан, диоксид углерода

DOI: 10.31857/S0028242124060029, EDN: MFVKZM

Запасы природного газа распределены по всему миру. Как известно, основным компонентом природного газа является метан ( $\text{CH}_4$ ). Однако состав природного газа широко варьируется в зависимости от месторождения. Одна из примесей в газе — диоксид углерода ( $\text{CO}_2$ ), присутствие которого в природном газе уменьшает его теплотворную способность, повышает температуру гидратообразования и приводит к коррозии оборудования. Месторождения природного газа с высокими концентрациями  $\text{CO}_2$  встречаются во многих регионах мира. В Российской Федерации в Оренбургском и Астраханском место-

рождении природного газа содержание  $\text{CO}_2$  достигает 50% [1, 2]. В то же время, согласно ГОСТ 5542-2014, в горючем природном газе промышленного и коммунально-бытового назначения концентрация  $\text{CO}_2$  должна составлять не более 2.50%. В связи с этим очистка природного газа от  $\text{CO}_2$  — важнейший этап в переработке природного газа.

Основные конвенциональные технологии очистки природного газа от  $\text{CO}_2$  включают в себя абсорбцию, адсорбцию, мембранные газоразделение, а также каталитические методы. Однако

даные технологии обладают определенными недостатками, не согласующимися с основными принципами “зеленой” химии, среди которых: существенные затраты энергии; высокие давления и, следовательно, высокая металлоемкость реакторов; сложность регенерации сорбентов и их малая емкость; необходимость использования больших поверхностей мембранны, т.к. процессы молекулярного массопереноса весьма медленные; в катализитических процессах происходит образование новых веществ, подлежащих удалению. Таким образом, для разделения и очистки природного газа необходима разработка новых экологически безопасных и энергетически эффективных технологий.

В настоящее время внимание многих отраслей промышленности привлекают техногенные газовые гидраты, с помощью которых можно разделять, транспортировать и хранить газ [3–5]. Газовые гидраты — твердые кристаллические вещества в виде снега или льда общей формулы  $M \cdot nH_2O$ , где  $M$  — молекула, образующая гидрат,  $n$  — количество молекул воды на одну молекулу газа [6]. Процесс газогидратного разделения основан на различии гидратных свойств компонентов природного газа, включая химическое средство гидратных каркасов к газам, а также различие в соответствующем фазовом составе. Например, газогидратная фаза может быть обогащена целевым компонентом, в то время как в находящейся в равновесии газовой фазе концентрация других газов может быть увеличена.

Преимущество технологии газогидратной кристаллизации — низкие затраты энергии (процесс возможен при температурах выше 273,15 K), высокая эффективность газоразделения вследствие разницы в давлениях диссоциации газовых гидратов, высокая емкость газа в газогидратной фазе, безопасность транспортировки газов. В случае добавления промоторов гидратообразования, после диссоциации газовых гидратов промоторы могут быть восстановлены на последующих стадиях. Таким образом, технология газогидратной кристаллизации является энергоэффективной и экологически безопасной.

Однако технология газогидратной кристаллизации имеет недостатки; в большинстве случаев это низкая скорость образования газовых гидратов и высокие давления, необходимые для их образования. В связи с этим для индустриализации технологии газогидратной кристаллизации

решающее значение имеет добавление промоторов, способствующих быстрому образованию газовых гидратов в “мягких” условиях низкого давления и высокой температуры с высокой емкостью газа.

В настоящее время широко исследованными термодинамическими промоторами гидратообразования являются тетрагидрофуран (ТГФ), тетра-*n*-бутиламмоний бромид (ТБАБ) и циклопентан (ЦП), которые смешают кривую газогидратного равновесия в сторону более высоких температур и более низких давлений [7, 8]. Однако их крупномасштабное применение затруднено из-за их высокой стоимости, заполнения данными промоторами больших газогидратных полостей при изменении структуры газового гидрата, экологической опасности, высокой летучести и низкой растворимости CO<sub>2</sub> в растворах данных промоторов.

Широко исследованные кинетические промоторы гидратообразования — додецилсульфат натрия (Na—ДС) и полиоксиэтилен(20)-сорбитан-моноолеат (полисорбат-80), которые за счет снижения поверхностного натяжения и улучшения массообмена уменьшают время индукции, увеличивают потребление газа, не влияя на фазовое равновесие газового гидрата [9, 10]. Однако присутствие Na—ДС приводит к более рыхлой структуре газового гидрата, что способствует его вспениванию при диссоциации [7]. В случае применения полисорбата-80 увеличивается вязкость раствора, что отрицательно сказывается на диффузии газовых молекул и оказывает ингибирующее действие на гидратообразование [11].

Представляется перспективным использование водных растворов ИЖ с целью промотирования процесса гидратообразования. ИЖ — органическая соль в жидком состоянии, состоящая из органического катиона в паре с органическим или неорганическим анионом [12]. ИЖ — “зеленые” химикаты, так называемые дизайнерские растворители, обладающие следующими преимуществами: невоспламеняемость, низкая летучесть, высокая термическая, химическая и электрохимическая стабильности [13–16]. Кроме того, методы восстановления большинства ИЖ уже разработаны [17, 18], что является преимуществом в случае их промышленного применения.

В настоящее время существует огромное количество обзоров по ИЖ в качестве ингибиторов

гидратообразования [19–23]. В мировой литературе отсутствует комплексный обзор по ИЖ в качестве промоторов гидратообразования. ИЖ при различных концентрациях, давлениях и температурах процесса может действовать и как промотор, и как ингибитор [24]. Кроме того, ИЖ может промотировать как кинетику, так и термодинамику процесса. Поиск оптимального промотора гидратообразования является ресурсоемким и экологически опасным. В связи с этим до синтеза ИЖ рационально провести литературный обзор уже исследованных ИЖ с целью выборки наиболее перспективных веществ и определения принципа их промотирования.

Цель работы — обзор по ИЖ для определения веществ, наиболее эффективных при образовании газовых гидратов. В настоящее время в литературе встречаются сведения о промотировании ИЖ-процесса гидратообразования только для  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Промотирование гидратообразования  $\text{CO}_2$  может быть использовано при очистке природного газа от  $\text{CO}_2$  [25–27], промотирование гидратообразования  $\text{CH}_4$  — при его консервации, хранении или транспортировке.

### Имидазолиевые ионные жидкости

В работе [28] было исследовано воздействие водных растворов 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората ( $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ ), 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолия тетрафторбората ( $[\text{OH-EMIM}][\text{BF}_4]$ ), 1-этил-3-метилимидазолия гидросульфата ( $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$ ) с концентрациями, равными 0.5 мас.% при  $T = 276.15$  и  $279.15$  К,  $P = 12.10$  и  $13.70$  МПа на образование газового гидрата  $\text{CH}_4$ . Установлено уменьшение времени индукции образования гидратов  $\text{CH}_4$  при добавлении рассматриваемых ИЖ. При  $T = 276.15$  К,  $P = 13.70$  МПа времена индукции образования гидратов  $\text{CH}_4$  находятся в следующем диапазоне:  $\text{H}_2\text{O}$  (112 мин) >  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  (68 мин) >  $[\text{OH-EMIM}][\text{BF}_4]$  (64 мин) >  $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$  (11 мин). Однако не все представленные ИЖ увеличили количество  $\text{CH}_4$  в газогидратной фазе. Спустя 20 ч после начала процесса гидратообразования количество прореагированного  $\text{CH}_4$  в газогидратной фазе составляло:  $[\text{OH-EMIM}][\text{BF}_4]$  (0.75 моль) >  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  (0.65 моль) >  $\text{H}_2\text{O}$  (0.54 моль) >  $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$  (0.38 моль).

В работе [29] исследовали воздействие водных растворов 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида ( $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ ) (10.0–63.1 мас.%), 1-бу-

тил-3-метилимидазолия бромида ( $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ ) (9.7–68.3 мас.%) при  $T = 283.15$ – $305.15$  К,  $P = 9.6$ – $100.0$  МПа на образование газового гидрата  $\text{CH}_4$ . Получено, что при концентрациях  $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ , равных 10.0 и 33.8 мас.%, и концентрациях  $[\text{BMIM}][\text{Br}]$ , равных 9.7 и 39.1 мас.%, данные ИЖ способствуют концентрированию большего количества  $\text{CH}_4$  в газогидратной фазе по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ ; однако одновременно они действуют как термодинамические ингибиторы.

$[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$  (0–4.50 мас.%) — ИЖ на основе железа, синтезированная в работе [30] путем смешивания 1-бутил-3-метилимидазола хлорида ( $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ ) и гексагидрата хлорида железа ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Исследовался процесс гидратообразования  $\text{CO}_2$  при  $T = 274.15$  К,  $P = 5.0$  МПа. В диапазоне концентраций, равном 0–4.50 мас.%, время индукции уменьшалось с увеличением концентрации  $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$  и составляло 5 мин при концентрации  $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$ , равной 4.50 мас.%, что в 3.6 раза меньше по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ . Емкость газогидратной фазы в диапазоне концентраций  $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$ , равном 0–2.50 мас.%, увеличивалась и была больше по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ . При концентрации  $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$ , равной 2.50 мас.%, емкость газогидратной фазы составляла 112.8 об./об., что на 13.7% больше по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако при дальнейшем увеличении концентрации  $[\text{BMIM}][\text{FeCl}_4]$  до 4.50 мас.% емкость газогидратной фазы значительно уменьшилась и была ниже, чем в чистой  $\text{H}_2\text{O}$ .

Исследование [31] посвящено водному раствору 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфата ( $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ) (0–0.10 мас.%) при  $T = 280.15$  К,  $P = 5.29$ – $5.68$  МПа. Исследовано гидратообразование  $\text{CH}_4$ . Получено, что константа скорости образования гидрата  $\text{CH}_4$  увеличивается пропорционально концентрации  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  от 0 до 0.002 мас.%. В случае концентрации  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ , равной 0.002 мас.%, константа скорости образования гидрата  $\text{CH}_4$  примерно в 2 раза больше по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ , однако при дальнейшем увеличении концентрации  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  константа скорости уменьшается. При концентрации  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ , равной 0.10 мас.%, константа скорости образования гидрата  $\text{CH}_4$  становится меньше по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ . Предполагается, что при высокой концентрации, равной 0.10 мас.%, образуется дисперсная система  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6] - \text{H}_2\text{O}$ ,

микроструктура которой уменьшает скорость образования гидратов  $\text{CH}_4$ .

В работе [32] изучены водные растворы 1-бутил-3-метилимидазолия дицианамида ( $[\text{BMIM}] [\text{N}(\text{CN})_2]$ ), 1-бутил-3-метилимидазолия перхлората ( $[\text{BMIM}] [\text{ClO}_4]$ ), 1-бутил-3-метилимидазолия гидросульфата ( $[\text{BMIM}] [\text{HSO}_4]$ ), 1-бутил-3-метилимидазолия бромида ( $[\text{BMIM}] [\text{Br}]$ ), 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида ( $[\text{BMIM}] [\text{Cl}]$ ), 1-(2-гидроксиэтил)3-метилимидазолия хлорида ( $[\text{OH-EMIM}] [\text{Cl}]$ ) с концентрациями, равными 1.0 мас.%. Изучали образование гидрата  $\text{CH}_4$  при  $T = 258.15 \text{ K}$ ,  $P = 7.10 \text{ МПа}$ . Установлено, что рассматриваемые ИЖ уменьшают время индукции по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ . Порядок изученных ИЖ по времени индукции был следующий:  $\text{H}_2\text{O}$  (20.74 мин)  $> [\text{BMIM}] [\text{N}(\text{CN})_2]$  (15.08 мин)  $> [\text{BMIM}] [\text{ClO}_4]$  (12.24 мин)  $> [\text{BMIM}] [\text{Br}]$  (11.37 мин)  $> [\text{BMIM}] [\text{HSO}_4]$  (9.19 мин)  $> [\text{OH-EMIM}] [\text{Cl}]$  (8.65 мин)  $> [\text{BMIM}] [\text{Cl}]$  (8.05 мин). Показано, что не все рассмотренные ИЖ увеличивают скорость гидратообразования  $\text{CH}_4$  по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ . Константа скорости образования газовых гидратов возрастает в следующем порядке:  $[\text{BMIM}] [\text{Br}]$  (0.08)  $< [\text{BMIM}] [\text{N}(\text{CN})_2]$  (0.15)  $< [\text{BMIM}] [\text{Cl}]$  (0.27)  $< \text{H}_2\text{O}$  (0.41)  $< [\text{OH-EMIM}] [\text{Cl}]$  (0.49)  $< [\text{BMIM}] [\text{HSO}_4]$  (0.52)  $< [\text{BMIM}] [\text{ClO}_4]$  (0.57).

В исследовании [24] рассмотрена кинетика гидратообразования  $\text{CH}_4$  в присутствии водных растворов 1-бутил-3-метилимидазолия бромида ( $[\text{BMIM}] [\text{Br}]$ ), 1-гексил-3-метилимидазолия бромида ( $[\text{HMIM}] [\text{Br}]$ ), 1-октил-3-метилимидазолия хлорида ( $[\text{OMIM}] [\text{Cl}]$ ) при концентрациях, равных 1.00 мас.% при  $T = 276.15 \text{ K}$  и  $P = 7.50 \text{ МПа}$ . Получено, что при добавлении рассматриваемых ИЖ время индукции уменьшается по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$  в следующем порядке:  $\text{H}_2\text{O}$  (5.80 ч)  $> [\text{OMIM}] [\text{Cl}]$  (5.28 ч)  $> [\text{BMIM}] [\text{Br}]$  (0.69 ч)  $> [\text{HMIM}] [\text{Br}]$  (0.68 ч). Конверсия  $\text{CH}_4$  в гидрат при добавлении рассматриваемых ИЖ уменьшается в следующем порядке:  $[\text{OMIM}] [\text{Cl}]$  (50.90%)  $> \text{H}_2\text{O}$  (50.45%)  $> [\text{BMIM}] [\text{Br}]$  (48.07%)  $> [\text{HMIM}] [\text{Br}]$  (45.30%).

В работе [33] исследовали влияние 1-бутил-3-метилимидазолия бромида ( $[\text{BMIM}] [\text{Br}]$ ) в диапазоне концентраций, равном 0.10–0.30 мас.%, при  $T = 274.15$ – $293.15 \text{ K}$  и  $P = 1.00$ – $5.00 \text{ МПа}$  на эффективность концентрирования  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе. Добавление  $[\text{BMIM}] [\text{Br}]$

увеличило растворимость  $\text{CO}_2$  по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ . При увеличении концентрации  $[\text{BMIM}] [\text{Br}]$  от 0 до 0.30 мас.% растворимость  $\text{CO}_2$  увеличивается от 8.00 до 8.33 л/л ( $T = 293.15 \text{ K}$ ,  $P = 1.00 \text{ МПа}$ ). Получено, что при добавлении исследованных концентраций  $[\text{BMIM}] [\text{Br}]$  увеличивается количество растворенного газа в водном растворе по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к большему количеству газа в образовавшемся газовом гидрате. Максимальная емкость  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе наблюдается при концентрации  $[\text{BMIM}] [\text{Br}]$ , равной 0.20 мас.% и составляет 8.40 и 10.10 мол.% соответственно ( $T = 274.15 \text{ K}$ ,  $P = 5.00 \text{ МПа}$ ).

В исследовании [34] рассмотрено влияние 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората ( $[\text{C}_4\text{mim}] [\text{BF}_4]$ ) (0–0.12 мас.%) на скорость образования гидратов  $\text{CO}_2$  при  $T = 273.10$ – $278.10 \text{ K}$  и  $P = 1.63$ – $1.94 \text{ МПа}$ . Получено, что при увеличении температуры от 273.10 до 274.90 К ( $P = 1.89 \text{ МПа}$ ,  $C([\text{C}_4\text{mim}] [\text{BF}_4]) = 0.12 \text{ мас.}%$ ) через 250 мин после начала гидратообразования количество прореагировавшего  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе уменьшилось от 440 до 380 ммол. Установлено, что при увеличении давления от 1.63 до 1.83 МПа ( $T = 274.90 \text{ K}$ ,  $C([\text{C}_4\text{mim}] [\text{BF}_4]) = 0.12 \text{ мас.}%$ ) спустя 150 мин после начала гидратообразования количество прореагировавшего  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе увеличилось от 190 до 370 ммол. При увеличении концентрации  $[\text{C}_4\text{mim}] [\text{BF}_4]$  от 0 до 0.12 мас.% ( $T = 274.90 \text{ K}$ ,  $P = 1.71 \text{ МПа}$ ) спустя 160 мин после начала гидратообразования количество прореагировавшего  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе увеличилось от 240 до 335 ммол.

### Фосфоневые ионные жидкости

В статье [35] рассмотрено воздействие этилтрибутилфосфония гексафторфосфата ( $[\text{P}_{2\ 4\ 4\ 4}] [\text{PF}_6]$ ) и трибутилгексилфосфония гексафторфосфата ( $[\text{P}_{6\ 4\ 4\ 4}] [\text{PF}_6]$ ) в диапазоне концентраций, равном 0.25–10.00 мас.%, на параметры процесса гидратообразования  $\text{CO}_2$  при  $T = 273.65$ – $277.15 \text{ K}$ ,  $P = 2.00 \text{ МПа}$ . По сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ , температуры фазового равновесия гидратов  $\text{CO}_2$  при 10.00 мас.% систем  $[\text{P}_{2\ 4\ 4\ 4}] [\text{PF}_6]$  и  $[\text{P}_{6\ 4\ 4\ 4}] [\text{PF}_6]$  увеличились на 0.90 и 0.30 К соответственно. Время индукции чистой  $\text{H}_2\text{O}$  составило 324 мин. В диапазоне концентраций  $[\text{P}_{2\ 4\ 4\ 4}] [\text{PF}_6]$ , равном 0.25–10.00 мас.%, времена индукции уменьшались немонотонно, минимальное время индукции составило 260 мин при

концентрации  $[P_{2444}][PF_6]$ , равной 10.00 мас.%. При концентрациях  $[P_{6444}][PF_6]$ , равных 0.25–10.00 мас.%, времена индукции также уменьшались немонотонно, минимальное время индукции составило 255 мин при концентрации  $[P_{6444}][PF_6]$ , равной 3.75 мас.%. Содержание  $CO_2$  в чистой  $H_2O$  составило 37.32 ммоль  $CO_2$ /моль  $H_2O$ . Максимальное содержание  $CO_2$  составило 70.04 ммоль  $CO_2$ /моль  $H_2O$  при концентрации  $[P_{2444}][PF_6]$ , равной 6.25 мас.%. В случае  $[P_{6444}][PF_6]$ , максимальное содержание  $CO_2$  наблюдалось также при концентрации  $[P_{6444}][PF_6]$ , равной 6.25 мас.%, и составило 68.09 ммоль  $CO_2$ /моль  $H_2O$ .

### Аммониевые ионные жидкости

Авторы работы [36] исследовали тетрабутиламмония гидроксид (ТБАОН) в диапазоне концентраций, равном 0.001–10.00 мас.%, при  $T = 274.15$  и  $298.15$  К,  $P = 3.50$  МПа. Изучалась эффективность гидратообразования  $CO_2$ . По сравнению с чистой  $H_2O$  установлено значительное увеличение содержания  $CO_2$  в газогидратной фазе от 0.03 до 0.16 моль при увеличении концентрации ТБАОН от 0.10 до 5.00 мас.%.

В работе [37] исследовано влияние ТБАОН (10.00 мас.%) на образование газовых гидратов  $CH_4$ (50 мол.%)— $CO_2$ (50 мол.%) при  $T = 274.00$ – $286.00$  К,  $P = 2.00$ – $6.50$  МПа. При добавлении ТБАОН (10.00 мас.%) установлено смешение кривой газогидратного равновесия к более низким давлениям (смещение на 0.50 МПа при  $T = 281.40$  К) и более высоким температурам (смещение на 1.00 К при  $P = 6.51$  МПа) по сравнению с кривой газогидратного равновесия чистой  $H_2O$ . Энталпия диссоциации газовых гидратов при добавлении ТБАОН выше по сравнению с чистой  $H_2O$ , следовательно, ТБАОН участвует в формировании газогидратного каркаса и включен в газогидратные полости смешанного гидрата  $CH_4$ — $CO_2$ —ТБАОН.

Исследование [38] посвящено термодинамике ТБАОН (10.00 мас.%) в системе  $CO_2$  (30–70 мол.%) —  $CH_4$  при  $T = 274.00$ – $285.00$  К,  $P = 1.90$ – $5.10$  МПа. Присутствие ТБАОН сместило кривую газогидратного равновесия в область более высоких температур (смещение на 1.00 К при  $P = 4.00$  МПа) и более низких давлений (смещение на 0.40 МПа при  $T = 281.30$  К) по сравнению с кривой газогидратного равновесия чистой воды.

В работе [39] представлено исследование образования гидрата  $CH_4$  в присутствии ацетата тетраметиламмония (TMAA), бутириата холина (Ch-But), изобутириата холина (Ch-iB), холина гексаноата (Ch-Hex), холина октаноата (Ch-Oct) с концентрациями, равными 1.00 мас.%, при  $T = 275.15$  К и  $P = 4.00$ – $12.00$  МПа. Установлено, что при более низких давлениях ( $P < 8.00$  МПа) влияние присутствия рассматриваемых ИЖ на кривую газогидратного равновесия  $CH_4$  незначительно. Однако при более высоких давлениях ( $P > 8.00$  МПа) равновесие сместилось к более низким давлениям и более высоким температурам. При  $P = 12.00$  МПа эффективность термодинамического промотирования находится в следующем диапазоне: Ch-Oct > Ch-But > TMAA > Ch-iB > Ch-Hex >  $H_2O$ . Показано, что рассматриваемые ИЖ не участвуют в формировании газогидратного каркаса, т.к. энталпии диссоциации гидратов  $CH_4$  в случае присутствия водных растворов рассматриваемых ИЖ меньше по сравнению с чистой  $H_2O$ :  $H_2O$  (57.09 кДж/моль) > Ch-iB (57.05 кДж/моль) > Ch-Hex (56.45 кДж/моль) > TMAA (51.84 кДж/моль) > Ch-But (50.78 кДж/моль) > Ch-Oct (48.02 кДж/моль).

### Гидроксильные ионные жидкости

В работе [40] изучен процесс гидратообразования  $CH_4$  при добавлении 1-гидроксиэтил-1-метилморфолиния хлорида (HEMM-Cl) с концентрацией, равной 1.00 мас.%, при  $T = 274.15$  К и  $P = 7.00$  МПа. Без добавления ИЖ давление в реакторе снижалось от 7.00 до 6.30 МПа в течение 200 мин. В присутствии 1.00 мас.% HEMM-Cl давление в реакторе снизилось от 7.00 до 6.30 МПа всего за 2 мин; таким образом, расход  $CH_4$  увеличился из-за повышения скорости образования газовых гидратов. Стоит отметить, что HEMM-Cl не участвовал в образовании гидрата.

Работа [41] посвящена исследованию HEMM-Cl в диапазоне концентраций, равном 0.002–2.00 мас.%, при  $T = 274.15$  К и  $P = 7.00$  МПа. Изучалось образование газовых гидратов  $CH_4$ . Получено, что добавление HEMM-Cl увеличило количество  $CH_4$  в газогидратной фазе и сократило время индукции по сравнению с чистой  $H_2O$ . Однако данные зависимости не являются линейными от концентрации HEMM-Cl. Минимальное время индукции образования гидрата  $CH_4$  составило 0.50 мин при концентрациях HEMM-Cl, равных 0.005 и 0.10 мас.%. В чистой

$\text{H}_2\text{O}$  гидрат  $\text{CH}_4$  был получен при времени индукции, равном 1.78 мин. Максимальное количество  $\text{CH}_4$  в газогидратной фазе наблюдается при концентрации НЕММ–Cl, равной 0.10 мас.%, и составляет 849.70 ммоль, что в 3.60 раза больше по сравнению с количеством  $\text{CH}_4$ , прореагировавшего в тех же условиях с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Пропиловые ионные жидкости

Рассмотрены [42] 1-(3-сульфонил)пропил-3-метилимидазол додецилбензолсульфонат ( $[\text{MIMPS}] \text{DBSA}$ ) (0.01 мас.%), 1-(3-сульфоновая кислота)пропилпиперидин додецилбензолсульфонат ( $[\text{PIPS}] \text{DBSA}$ ) (0.05 мас.%), 1-(3-сульфоновая кислота)пропилпирролидин додецилбензолсульфонат ( $[\text{PYPS}] \text{DBSA}$ ) (0.05 мас.%) при  $T = 275.15\text{--}283.15$  К с целью определения их влияния на гидратообразование  $\text{CO}_2$ . Установлено, что по сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ , давление газогидратного равновесия  $\text{CO}_2$  в присутствии  $[\text{MIMPS}] \text{DBSA}$ ,  $[\text{PIPS}] \text{DBSA}$ ,  $[\text{PYPS}] \text{DBSA}$  уменьшилось на 16.40, 10.80, 17.00% соответственно. По сравнению с чистой  $\text{H}_2\text{O}$ , содержание  $\text{CO}_2$  в газогидратной фазе в присутствии  $[\text{MIMPS}] \text{DBSA}$ ,  $[\text{PIPS}] \text{DBSA}$ ,  $[\text{PYPS}] \text{DBSA}$  увеличилось на 31.90, 32.50, 48.90% соответственно.

Для дальнейшего исследования ИЖ в качестве промоторов гидратообразования необходимы сведения о том, каков механизм увеличения эффективности гидратообразования. В связи с этим далее представлена табл. 1, содержащая краткое описание принципов промотирования рассмотренных ИЖ.

Согласно табл. 1, принцип промотирования рассмотренных ИЖ различен. На эффективность гидратообразования также влияют рабочие условия процесса. В связи с этим далее рассмотрим влияние температуры и давления процесса, а также концентрации ИЖ на эффективность образования газовых гидратов.

### Зависимость эффективности ионных жидкостей от рабочих условий

Из проведенного обзора ИЖ в качестве промоторов гидратообразования следует, что существует зависимость эффективности гидратообразования от температуры и давления процесса. Следовательно, необходимо рассмотрение влияния ИЖ на эффективность про-

цесса гидратообразования в более широком интервале температур и давлений. Согласно источникам [43–45], стандартными диапазонами температуры и давления процессов разделения и очистки природного газа являются 268.15–283.15 К и 2.00–8.00 МПа соответственно.

Исследование в широком температурном интервале, соответствующем процессу очистки природного газа, проведено в работах [33–35, 37, 38, 42]. Показано, что при увеличении температуры процесса скорость гидратообразования снижается, а также уменьшается количество газа в газогидратной фазе. Таким образом, с меньшими затратами энергии процесс гидратообразования будет осуществлен при меньших температурах газоразделения.

Также необходимо исследование более широкого диапазона давлений, что проведено в работах [33, 37–39]. Получено, что при увеличении давления процесса гидратообразования увеличивается количество газа в газогидратной фазе. Однако в работе [39] показано, что при низких давлениях (менее 8.00 МПа) ИЖ выступают в качестве ингибиторов гидратообразования, а при более высоких давлениях (более 8.00 МПа) ИЖ являются промоторами этого процесса. Таким образом, в большинстве случаев при больших давлениях газоразделения процесс гидратообразования будет осуществлен с меньшими затратами энергии.

Кроме того, необходимо рассмотрение зависимости эффективности промотирования ИЖ от их концентрации. Во многих работах отмечается нелинейная зависимость содержания газа в газогидратной фазе от концентрации ИЖ [30, 31, 33, 35, 41]. При некоторых концентрациях ИЖ является промотором гидратообразования, а при некоторых — ингибитором. Таким образом, работа по поиску оптимальной концентрации ИЖ является сложной, и в случае синтеза новых ИЖ необходимо исследование эффективности промотирования в широком диапазоне концентраций.

### Выбор оптимальной ионной жидкости

В случае применения технологии газогидратной кристаллизации с целью энергоэффективного разделения природного газа важными параметрами являются высокая емкость газа в газогидратной фазе, эффективное снижение

Таблица 1. Принципы промотирования рассмотренных ИЖ

ИЖ	Концентрация, мас.%	Принцип промотирования	Исследованная система	Ссылка
<i>Имидазолевые ИЖ</i>				
[BMIM][BF <sub>4</sub> ] [OH-EMIM][BF <sub>4</sub> ] [EMIM][HSO <sub>4</sub> ]	0.50	Рассматриваемые ИЖ выступают в качестве поверхности-активных веществ с гидрофильными и гидрофобными центрами, образуя миннеллы в водных растворах, что позволяет эффективно растворять газы в H <sub>2</sub> O, ускоряя процесс гидратообразования	CH <sub>4</sub> при T = 276.1 и 279.15 K, P = 12.10 и 13.70 МПа	[28]
[BMIM][Cl] [BMIM][Br]	10.00 и 33.80 9.70 и 39.10	Данные ИЖ повышают растворимость газа, что приводит к образованию большего количества газогидратной фазы	CH <sub>4</sub> при T = 283.15–305.15 K, P = 9.60–100.00 МПа	[29]
[BMIM][FeCl <sub>4</sub> ]	0–4.50	Локальные водородные связи усиливаются за счет комбинационного взаимодействия комплексного аниона [FeCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> и молекул H <sub>2</sub> O, что приводит к упорядоченному расположению и увеличению скорости протонного обмена молекул H <sub>2</sub> O при зарождении образования газового гидрата. Кроме того, во время роста газового гидрата образуются большие каналы массообмена за счет большого молярного объема и регулярной тетраэдрической структуры [FeCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , что улучшает скорость диффузии молекул CO <sub>2</sub> и H <sub>2</sub> O в растворе, способствуя росту гидрата CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> при T = 274.15 K, P = 5.00 МПа	[30]
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	0–0.05	Увеличение скорости образования гидрата CH <sub>4</sub> объясняется увеличением межфазной энергии между газом и водным раствором	CH <sub>4</sub> при T = 280.15 K, P = 5.29–5.68 МПа	[31]
[BMIM][NCN] <sub>2</sub> [BMIM][CIO <sub>4</sub> ] [BMIM][HSO <sub>4</sub> ] [BMIM][Br] [BMIM][Cl] [OH-EMIM][Cl]	1.00	Увеличение скорости гидратообразования объясняется снижением поверхностного натяжения и улучшением растворимости CH <sub>4</sub> в H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub> при T = 258.15 K, P = 7.10 МПа	[32]
[BMIM][Br] [HMIM][Br] [OMIM][Cl]	1.00	В рассмотренных ИЖ время индукции уменьшается с увеличением длины цепи катиона. В ИЖ с длинной цепью катиона увеличивается гидрофобность, что приводит к лучшей ассоциации с молекулами газа	CH <sub>4</sub> при T = 276.15 K, P = 7.50 МПа	[24]
[BMIM][Br]	0.10–0.30	Показано, что добавление [BMIM][Br] способствует лучшему растворению CH <sub>4</sub> и CO <sub>2</sub> при переходе большого количества газа в газогидратную fazу	CH <sub>4</sub> и CO <sub>2</sub> при T = 274.15–281.15 K, P = 3.00–5.00 МПа	[33]
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	0–0.12	Скорость образования газовых гидратов увеличивается за счет снижения поверхностного натяжения фаз газ–жидкость	CO <sub>2</sub> при T = 273.10–278.10 K, P = 1.63–1.94 МПа	[34]
<i>Фосфоновые ИЖ</i>				
[P <sub>2444</sub> ][PF <sub>6</sub> ] [P <sub>6444</sub> ][PF <sub>6</sub> ]	0.25–10.00	Промотирующий эффект данных ИЖ объясняется малым размером аниона, что приводит к большему количеству точек зарольшебразования, меньшему времени индукции и термодинамическому промотированию. Кроме того, при добавлении рассмотренных ИЖ образуется стабильная полуплатратная структура	CO <sub>2</sub> при T = 273.65–277.15 K, P = 2.00 МПа	[35]

Таблица 1. Окончание

ИЖ	Концентрация, мак.%	Принцип промотирования	Исследованная система	Сылка
<i>Аммониевые ИЖ</i>				
ТБАОН	0.10–5.00	ТБАОН способен значительно снизить поверхностное напряжение и увеличить площадь контакта фаз газ–жидкость. При добавлении ТБАОН уменьшается сопротивление массообмену между газом и жидкостью, а также увеличивается растворимость газа, что приводит к увеличению емкости газа в газогидратной фазе. Кроме того, образуется двойной гидрат ТБАОН–CO <sub>2</sub> .	CO <sub>2</sub> при $T = 274.15$ и $298.15$ K, $P = 3.50$ МПа	[36]
ТБАОН	10.00	Термодинамическое промотирование объясняется образованием смешанного гидрата ТБАОН–CH <sub>4</sub> –CO <sub>2</sub> . Катион ТБА <sup>+</sup> размещается в больших газогидратных полостях, гидроксильная группа OH <sup>–</sup> способствует образованию гидратной ячейки, благодаřи чему газогидратное равновесие достигается при меньших давлениях и более высоких температурах	CH <sub>4</sub> (50 мол.%) – CO <sub>2</sub> (50 мол.%) при $T = 274.00$ – $286.00$ K, $P = 2.00$ – $6.50$ МПа	[37]
ТБАОН	10.00	В водном растворе ТБАОН ТБА <sup>+</sup> захватывается в ячейках H <sub>2</sub> O в качестве негазообразного гостя, образуя стабильную полукватратную структуру при более низких давлениях и более высоких температурах	CO <sub>2</sub> (30–70 мол.%) – CH <sub>4</sub> при $T = 274.00$ – $285.00$ K, $P = 1.90$ – $5.10$ МПа	[38]
Ch–Oct Ch–But Ch–iB Ch–Hex TMAA	1.00	Термодинамическое промотирование объясняется длинной алкильной цепью представленных ИЖ, а также образованием мицелл, которые прочно адсорбируются на поверхности растущего газового гидрата, уменьшают энергию поверхности газового гидрата, способствуя образованию газовых гидратов при более низких давлениях и более высоких температурах	CH <sub>4</sub> при $T = 275.15$ K, $P = 8.00$ – $12.00$ МПа	[39]
<i>Гидроксильные ИЖ</i>				
HEMM–Cl	1.00	Присутствие HEMM–Cl приводит к искашению решетки газового гидрата, что способствует внедрению молекул CH <sub>4</sub> в газогидратные полости и увеличивает скорость образования газовых гидратов	CH <sub>4</sub> при $T = 274.15$ K, $P = 7.00$ МПа	[40]
HEMM–Cl	0.002–2.00	Увеличение содержания газа в газогидратной фазе и уменьшение времени индукции связано с улучшением маскопереноса и растворимости в процессе контакта CH <sub>4</sub> и H <sub>2</sub> O на границе раздела фаз в случае присутствия HEMM–Cl	CH <sub>4</sub> при $T = 274.15$ K, $P = 7.00$ МПа	[41]
<i>Пропиловые ИЖ</i>				
[MIMPS]DBSA [PIPS]DBSA [PYPs]DBSA	0.01 0.05 0.05	Многокомпонентные циклические катионы служат шаблоном для построения гидратных каркасов, что приводит к увеличению содержания газа в газогидратной фазе и способствует образованию газовых гидратов при более низких давлениях	CO <sub>2</sub> при $T = 275.15$ – $283.15$ K	[42]

давления диссоциации газовых гидратов, короткое время индукции.

Наиболее перспективными для разделения природного газа являются ИЖ, имеющие двойную функциональность, т.е. улучшающие кинетику и термодинамику процесса гидрообразования.

Согласно проведенному обзору ИЖ в качестве промоторов гидрообразования, установлено, что наиболее функциональными являются фосфониевые ИЖ  $[P_{2\ 4\ 4\ 4}][PF_6]$ ,  $[P_{6\ 4\ 4\ 4}][PF_6]$ . Данные ИЖ повышают температуру газогидратного равновесия, уменьшают время индукции, а также увеличивают количество газа в газогидратной фазе. В рассматриваемом диапазоне их концентраций, равном 0.25–10.00 мас.%, учитывая минимальное время индукции и большее поглощение газа в газогидратной фазе, оптимальными концентрациями являются 10.00 мас.%  $[P_{2\ 4\ 4\ 4}][PF_6]$  и 3.75 мас.%  $[P_{6\ 4\ 4\ 4}][PF_6]$ .

Другие рассмотренные ИЖ промотируют только кинетику или термодинамику процесса.

Получено, что рассмотренные имидазолиевые ИЖ являются поверхностно-активными веществами и улучшают кинетику процесса гидрообразования. Наличие имидазолиевых ИЖ способствует снижению поверхностного натяжения  $H_2O$ , улучшению контакта фаз газ–жидкость и увеличению вероятности зарождения образования на границе раздела газ–жидкость. Это приводит к уменьшению времени индукции газовых гидратов и повышению емкости газа в газогидратной фазе. Таким образом, имидазолиевые ИЖ будут эффективны на месторождениях природного газа с большим потоком природного газа и низкими давлениями процесса газоразделения.

Установлено, что рассматриваемые аммониевые ИЖ эффективно снижают давление диссоциации газовых гидратов. Аммониевая ИЖ ТБАОН заполняет большие газогидратные полости, образуется стабильная полуклатратная структура. Использование ТБАОН позволит снизить затраты энергии при дальнейшей диссоциации газовых гидратов. Так как для диссоциации структур с заполненными газом малыми и большими газогидратными полостями требуется меньше энергии, захваченный в полостях газ ослабляет взаимодействие между водородными связями за счет столкновений газовых молекул

со стенкой полости [38]. В отличие от ТБАОН, другие рассмотренные аммониевые ИЖ (ТМАА, Ch-But, Ch-iB, Ch-Hex, Ch-Oct) не заполняют газогидратные полости, а эффективность термодинамического промотирования наблюдалась только при высоких давлениях (более 8.00 МПа). Таким образом, аммониевые ИЖ могут эффективно использоваться с целью снижения давления диссоциации газовых гидратов.

Гидроксильные ИЖ, среди которых НЕММ–Cl, не заполняют газогидратные полости, однако искажают решетку газового гидрата, что приводит к увеличению скорости роста газовых гидратов и увеличению количества прореагированного газа в газогидратной фазе. Данные ИЖ могут применяться с целью концентрирования в газогидратной фазе целевых компонентов в случае их высоких начальных концентраций.

Рассмотренные пропиловые ИЖ позволяют снизить как давление диссоциации газовых гидратов, так и увеличить содержание газа в газогидратной фазе. Таким образом, они также будут эффективны на месторождениях природного газа в случае потока природного газа с высоким давлением диссоциации газовых гидратов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный литературный обзор ИЖ, выступающих в качестве перспективных промоторов гидрообразования, показал их эффективность при снижении давления диссоциации газовых гидратов, повышении температуры их диссоциации, а также уменьшении времени индукции и увеличении емкости газа в газогидратной фазе.

Установлено, что из рассмотренных ИЖ наиболее функциональными являются  $[P_{2\ 4\ 4\ 4}][PF_6]$  и  $[P_{6\ 4\ 4\ 4}][PF_6]$  с концентрациями, равными 10.00 и 3.75 мас.% соответственно. Данные ИЖ одновременно повышают температуру газогидратного равновесия, уменьшают время индукции, а также увеличивают количество газа в газогидратной фазе.

Показано, что имидазолиевые ИЖ будут эффективны на месторождениях природного газа с большим потоком природного газа и низкими давлениями процесса очистки природного газа. Аммониевые ИЖ могут эффективно использоваться с целью снижения давления диссоциации

газовых гидратов. Гидроксильные ИЖ, среди которых НЕММ–Cl, могут применяться с целью концентрирования в газогидратной фазе целевых компонентов в случае их высоких начальных концентраций. Рассмотренные пропиловые ИЖ будут эффективны на месторождениях природного газа в случае потока природного газа с высоким давлением диссоциации газовых гидратов.

Дальнейшие исследования в области использования ИЖ в качестве промоторов гидратообразования будут посвящены разработке усовершенствованных ИЖ, которые станут экономичными, экологически безопасными и смогут использоваться в качестве низкодозированных промоторов газовых гидратов  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  с двойной функциональностью термодинамического и кинетического промотирования.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01060, <https://rscf.ru/project/23-79-01060/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Кудрявцева Мария Сергеевна*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3265-5418>

*Петухов Антон Николаевич*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4904-7622>

*Шаблыкин Дмитрий Николаевич*, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6185-5788>

*Степанова Екатерина Александровна*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1813-271X>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Голубева И.А., Родина Е.В. Газоперерабатывающие предприятия России. Астраханский газоперерабатывающий завод (ООО “Газпром добыча Астрахань”) // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 3. С. 29–36.
- Набоков С.В., Петкина Н.П. Абсорбенты для очистки газов от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ : опыт и перспективы применения этаноламинов на газоперерабатывающих заводах ОАО “Газпром” // Современные технологии переработки и использования газа. 2015. Т. 21. № 1. С. 3–8.
- Манаков А.Ю., Стопорев А.С. Актуальные аспекты физической химии газовых гидратов и их технологического применения // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 5. С. 566–600. <https://doi.org/10.1070/RCR4986>
- Hassanpouryouzband A., Joonaki E., Farahani M.V., Takeya S., Ruppel C., Yang J., English N.J., Schicks J.M., Edlmann K., Mehrabian H., Aman Z.M., Tohidi B. Gas hydrates in sustainable chemistry // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 5225–5309. <https://doi.org/10.1039/C8CS00989A>
- Eslamimanesh A., Mohammadi A. H., Richon D., Naidoo P., Ramjugernath D. Application of gas hydrate formation in separation processes: A review of experimental studies // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 46. P. 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.10.006>
- Бык С.Ш., Фомина В.И. Газовые гидраты // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 6. С. 1097–1135. <https://doi.org/10.1070/RC1968v037n06ABEH001654>
- Sergeeva M.S., Petukhov A.N., Shablykin D.N., Mokhnachev N.A., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M. Investigation of the gas hydrate equilibrium in  $\text{CH}_4$ – $\text{CO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  mixture in the presence of THF–SDS promoters // Fluid Phase Equilib. 2021. V. 546. ID113170. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113170>
- Li Y., Gamble A.M., Rossi F., Mei S. Effect of promoters on  $\text{CO}_2$  hydrate formation: thermodynamic assessment and microscale Raman spectroscopy/hydrate crystal morphology characterization analysis // Fluid Phase Equilib. 2021. V. 550. 113218. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113218>
- Partoone B., Malik S.N.A., Azemi M.H., Sabil K.M. Experimental investigations on the potential of SDS as low-dosage promoter for carbon dioxide hydrate formation // Asia-Pacific J. Chem. Eng. 2013. V. 8. № 6. P. 916–921. <https://doi.org/10.1002/apj.1736>
- Petukhov A., Atlaskin A., Sergeeva M., Kryuchkov S., Shablykin D., Trubyakov M., Smorodin K., Zarubin D., Atlaskina M., Petukhova A., Vorotyntsev A., Vorotyntsev I. The role of Tween 80 and SDS in the kinetics of semi-clathrate hydrates formation for carbon dioxide capture from flue gas // Sep. Sci. Technol. 2022. V. 57. № 10. P. 1627–1641. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1998123>
- Mohammadi A., Jodat A. Investigation of the kinetics of TBAB + carbon dioxide semiclathrate hydrate in presence of tween 80 as a cold storage material // J. Mol. Liq. 2019. V. 293. ID111433. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111433>

12. Tang B., Bi W., Tian M., Row K.H. Application of ionic liquid for extraction and separation of bioactive compounds from plants // *J. Chromatogr. B.* 2012. V. 904. P. 1–21.  
<https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2012.07.020>
13. Song H.N., Lee B.C., Lim J.S. Measurement of CO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids: [BMP][TfO] and [P14,6,6,6] [Tf<sub>2</sub>N] by measuring bubble-point pressure // *J. Chem. Eng. Data.* 2010. V. 55. № 2. P. 891–896.  
<https://doi.org/10.1021/je9005085>
14. Kazarina O.V., Agieienko V.N., Nagrimanov R.N., Atlaskina M.E., Petukhov A.N., Moskvichev A.A., Nyuchev A.V., Barykin A.V., Vorotyntsev I.V. A rational synthetic approach for producing quaternary ammonium halides and physical properties of the room temperature ionic liquids obtained by this way // *J. Mol. Liq.* 2021. Vol. 344. ID117925.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117925>
15. Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U., Hortaçsu Ö. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications // *J. Supercrit. Fluids.* 2007. V. 43. № 1. P. 150–180.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.05.013>
16. Cvjetko Bubalo M., Vidović S., Redovniković I.R., Jokić S. Green solvents for green technologies // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2015. V. 90. № 9. P. 1631–1639.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.4668>
17. Gao H., Luo M., Xing J., Wu Y., Li Y., Li W., Liu Q., Liu H. Desulfurization of fuel by extraction with pyridinium-based ionic liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. № 21. P. 8384–8388.  
<https://doi.org/10.1021/ie800739w>
18. Zhou J., Sui H., Jia Z., Yang Z., He L., Li X. Recovery and purification of ionic liquids from solutions: a review // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 57. P. 32832–32864.  
<https://doi.org/10.1039/C8RA06384B>
19. Tariq M., Rooney D., Othman E., Aparicio S., Atilhan M., Khraisheh M. Gas hydrate inhibition: A review of the role of ionic liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 46. P. 17855–17868.  
<https://doi.org/10.1021/ie503559k>
20. Ul Haq I., Qasim A., Lal B., Zaini D.B., Foo K.S., Mubashir M., Khoo K.S., Vo D.-V.N., Leroy E., Show P.L. Ionic liquids for the inhibition of gas hydrates. A review // *Environ. Chem. Lett.* 2022. V. 20. № 3. P. 2165–2188.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-021-01359-9>
21. Bavoh C.B., Nashed O., Rehman A.N., Othman N.A.A.B., Lal B., Sabil K.M. Ionic liquids as gas hydrate thermodynamic inhibitors // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 44. P. 15835–15873.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01401>
22. Jadhav P.D., Shah P.M., Kundu D. Minireview on the thermodynamic and kinetic modeling of ionic liquid promoted inhibition of gas hydrate formation // *Energy and Fuels.* 2021. VI. 35. № 14. P. 11037–11060.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01445>
23. Tang C., Liang D. Inhibitory effects of novel green inhibitors on gas hydrate formation // *Chinese J. Chem. Eng.* 2019. V. 27. № 9. P. 2107–2117.  
<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.02.016>
24. Gupta P., Mondal S., Gardas R.L., Sangwai J.S. Investigation on the effect of ionic liquids and quaternary ammonium salts on the kinetics of methane hydrate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. № 45. P. 18852–18866.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04595>
25. Кудрявцева М.С., Петухов А.Н., Шаблыкин Д.Н., Степанова Е.А., Воротынцев В.М. Расчет коэффициентов газогидратного распределения CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S при извлечении из метансодержащей газовой смеси // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 4. С. 481–485.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453723040192>
26. Dabrowski N., Windmeier C., Oellrich L.R. Purification of natural gases with high CO<sub>2</sub> content using gas hydrates // *Energy and Fuels.* 2009. V. 23. № 11. P. 5603–5610.  
<https://doi.org/10.1021/ef9005669>
27. Van Denderen M., Ineke E., Golombok M. CO<sub>2</sub> removal from contaminated natural gas mixtures by hydrate formation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 12. P. 5802–5807.  
<https://doi.org/10.1021/ie8017065>
28. Zare M., Haghtalab A., Ahmadi A.N., Nazari K., Mehdizadeh A. Effect of imidazolium based ionic liquids and ethylene glycol monoethyl ether solutions on the kinetic of methane hydrate formation // *J. Mol. Liq.* 2015. V. 204. P. 236–242.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.034>
29. De Menezes D.É.S., Pessôa Filho P. de A., Robustillo Fuentes M.D. Use of 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as methane hydrate inhibitors at high pressure conditions // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V. 212. ID115323.  
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115323>
30. Liu F.P., Li A.-R., Wang J., Luo Z.-D. Iron-based ionic liquid ([BMIM][FeCl<sub>4</sub>]) as a promoter of CO<sub>2</sub> hydrate nucleation and growth // *Energy.* 2021. V. 214. ID119034.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119034>
31. Kitajima T., Ohtsubo N., Hashimoto S., Makino T., Kodama D., Ohgaki K. Study on prompt methane hydrate formation derived by addition of ionic liquid // *Am. Chem. Sci. J.* 2012. V. 2. № 3. P. 100–110.  
<https://doi.org/10.5281/zenodo.8284>

32. Nashed O., Sabil K.M., Ismail L., Japper-Jaafar A., Lal B. Mean induction time and isothermal kinetic analysis of methane hydrate formation in water and imidazolium based ionic liquid solutions // *J. Chem. Thermodyn.* 2018. V. 117. P. 147–154.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.09.015>
33. Yue G., Gao F.-x., Wang U.-w., Xu Z., Liu Y., Sun Q., Li X.-x., Yang L.-y., Liu A.-x., Guo X.-q. Combination of imidazolium bromine and tetrabutylammonium bromide for CH<sub>4</sub> purification from simulated biogas by hydrate-based gas separation // *J. Chem. Eng. Data.* 2019. V. 64. № 12. P. 5824–5837.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00771>
34. Chen Q., Yu Y., Zeng P., Yang W., Liang Q., Peng X., Liu Y., Hu Y. Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate on the formation rate of CO<sub>2</sub> hydrate // *J. Nat. Gas Chem.* 2008. V. 17. № 3. P. 264–267.  
[https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(08\)60061-4](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60061-4)
35. Wang L., Chen Y., Xu Y., Zhang Y., Li Y., Wang Y., Wei J., Chu T. Thermodynamic and kinetic effects of quaternary ammonium and phosphonium ionic liquids on CO<sub>2</sub> hydrate formation // *ACS Omega.* 2023. V. 8. № 1. P. 1191–1205.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06621>
36. Nashed O., Koh J.C.H., Lal B. Physical-chemical properties of aqueous TBAOH solution for gas hydrates promotion // *Procedia Eng.* 2016. V. 148. P. 1351–1356.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.586>
37. Khan M.S., Lal B., Shariff A.M., Mukhtar H. Ammonium hydroxide ILs as dual-functional gas hydrate inhibitors for binary mixed gas (carbon dioxide and methane) hydrates // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 274. P. 33–44.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.076>
38. Khan M.S., Bahov C.B., Partoon B., Nashed O., Lal B., Mellon N.B. Impacts of ammonium based ionic liquids alkyl chain on thermodynamic hydrate inhibition for carbon dioxide rich binary gas // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 261. P. 283–290.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.076>
39. Tariq M., Connor E., Thompson J., Khraisheh M., Atilhan M., Rooney D. Doubly dual nature of ammonium-based ionic liquids for methane hydrates probed by rocking-rig assembly // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 28. P. 23827–23836.  
<https://doi.org/10.1039/C6RA00170J>
40. Lee W., Shin J.-Y., Kim K.-S., Kang S.-P. Kinetic promotion and inhibition of methane hydrate formation by morpholinium ionic liquids with chloride and tetrafluoroborate anions // *Energy and Fuels.* 2016. V. 30. № 5. P. 3879–3885.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00271>
41. Shin J.-Y., Kim K., Kang S.-P., Mun S. Study on the promotion effect of ionic liquid on CH<sub>4</sub> hydrate formation // *Korean Chem. Eng. Res.* 2013. V. 51. № 4. P. 500–505.  
<https://doi.org/10.9713/kcer.2013.51.4.500>
42. Li J.M., Wang S.L., Rao Y.C., Zhang L., Dai Y., Liu M.F. Experimental study on carbon dioxide hydrate formation strengthened by ionic liquid // *Mod. Chem. Ind.* 2014. V. 34. № 12. P. 124–127
43. Gallagher J.E. *Natural gas measurement handbook.* Houston: Gulf Publishing Company, 2006. 496 p.
44. Liu G., Zhu L., Cao W., Liu H., He Y. New technique integrating hydrate-based gas separation and chemical absorption for the sweetening of natural gas with high H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> contents // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 40. P. 26180–26190.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03165>
45. Широкова Г.С., Елистратов М. В. Комплексная очистка природного газа для получения СПГ // Транспорт на альтернативном топливе. 2011. Т. 20. № 2. С. 42–47.

## РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ АММИАКСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН (ОБЗОР)

© 2024 г. В. Е. Рыжих<sup>1</sup>, Н. А. Белов<sup>1</sup>, Э. Г. Новицкий<sup>1</sup>,  
Т. С. Анохина<sup>1</sup>, S. Banerjee<sup>2</sup>, С. Д. Баженов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева РАН, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>Indian Institute of Technology, Kharagpur, West Bengal 721302, India

\*E-mail: sbazhenov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26 ноября 2024 г.

После доработки 18 декабря 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

Развитие аммиачной промышленности и направления применения аммиака как перспективного носителя водорода невозможно без исследований технологий разделения аммиак-содержащих газовых смесей ( $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{--N}_2$ ). Мембранные газоразделение — перспективное направление для решения данной задачи. В настоящем обзоре представлена информация по существующим разработкам в области водород- и аммиак-селективных газоразделительных мембран, с фокусом на синтетических полимерных материалах. Рассмотрен широкий спектр материалов различных типов (иономерные материалы, полиолефины, поликонденсационные материалы, фторсодержащие полимеры, силоксановые полимеры, гибридные мембранны), представлены сведения по коэффициентам проницаемости  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , а также по идеальным селективностям пар этих газов. Продемонстрировано, что наиболее удовлетворительными транспортными и разделительными характеристиками обладают иономерные материалы, а также мембранны на основе новых типов полиимидов.

**Ключевые слова:** аммиак, водородная энергетика, мембранные газоразделение

**DOI:** 10.31857/S0028242124060032, **EDN:** MFPVHK

Аммиак, бесспорно, является одним из самых востребованных химических веществ, в первую очередь благодаря тому, что на его основе производят азотные удобрения, необходимые для обеспечения мирового населения растительной пищей [1]. Однако сегодня аммиак также рассматривают в качестве перспективного носителя водорода для его долгосрочного хранения и транспортировки в рамках построения низкоуглеродной энергетики на базе водородной инфраструктуры [2].

В связи с вышесказанным в настоящее время востребованы процессы разделения двух основных газовых смесей, содержащих аммиак: (i) — смеси, возвращаемой в реактор для синтеза аммиака из азота и водорода в процессе Габера–Боша, (ii) — смеси, получаемой при ка-

талитическом разложении аммиака на водород и азот. В первом случае предпочтительным является селективное удаление из смеси аммиака как продукта реакции. Во втором случае целевым продуктом является чистый водород. В обоих случаях перспективно применение мембранных газоразделения вследствие отсутствия фазовых переходов при разделении, а также модульности разделительного оборудования и простоты его масштабирования и эксплуатации. При этом в первом случае требуются аммиак-селективные мембранны, а во втором реализуемы два варианта разделения: первый предполагает выделение водорода с использованием водород-селективных мембран; второй представляет собой двухстадийный процесс — на первой стадии с помощью аммиак-селективной мембранны удаляется непрореагировавший аммиак, а на второй про-

исходит разделение смеси водород–азот с применением водород-селективных мембран.

Интенсификация процесса Габера–Боша — актуальная задача, и ее рассматривают в контексте различных вариантов смягчения условий реакции и повышения энергоэффективности [3]. Интенсификацию ведут в таких областях, как применение новых катализаторов для снижения температуры реакции, более эффективное удаление аммиака из зоны реакции, в том числе с использованием мембран, адсорбентов и абсорбентов, а также с применением мембранных катализаторов. С другой стороны, возобновляемые источники энергии играют все более важную роль в решении таких проблем, как энергетическая безопасность и изменения климата. Очевидно, что применение возобновляемых и экологически нейтральных источников энергии будет расти, как и других эффективных и доступных методов хранения энергии. Единственный эффективный прием длительного хранения больших объемов энергии — развитие технологии химического хранения энергии [4–6]. С другой стороны, в настоящее время стало уже неоспоримым фактом то обстоятельство, что самым энергетически эффективным, экологически чистым и не оставляющим углеродного следа химическим энергоносителем является водород [7–11].

В рамках настоящего обзора далее будут рассмотрены аспекты разработки и применения аммиак-селективных мембран различной природы, которые могут быть применены в том числе для интенсификации процесса Габера–Боша, а также применения мембран для задачи получения водорода из его носителя — аммиака, с фокусом на полимерных газоразделительных мембранах.

### **Низкоуглеродная водородная инфраструктура**

Водород — безуглеродный энергетический ресурс, который в долгосрочной перспективе и при должных усилиях в глобальном энергопереходе может заменить все виды ископаемых топлив. В современной литературе водород рассматривается как альтернативное топливо, поскольку он может быть получен из экологически чистых источников, не содержащих углерод, что гарантирует отсутствие углеродного следа в продуктах горения [8, 9, 11–14].

По сравнению с другими видами топлив (дизельное топливо, керосин, бензин) водород обладает более высокой энергоэффективностью (кальорийностью). Кроме того, водород в сравнении с другими видами топлива считается более ценным из-за того, что продукты его сгорания (пары воды) легко удаляются и хранятся, а также могут быть применены в качестве чистого тепло- или хладоагента [15–19], что является фундаментальным преимуществом водорода как экологически нейтрального топлива [20]. Наконец, водород обладает высокой удельной энергоемкостью, нетоксичен, не имеет ни запаха, ни цвета. По данным доклада Международного энергетического агентства [6], мировое производство водорода в 2022 г. составило 95 млн т, в том числе: 62% из природного газа, 21% — угольная генерация и 16% — из побочных продуктов нефтехимических производств. В то же время объем производства с низким выбросом углекислого газа (электролиз воды) составил менее 1 млн т, что объясняется высокой дороговизной этой технологии.

### **Аммиак как компонент водородной инфраструктуры**

Преимущество аммиака (как энергоносителя) перед сжиженным водородом заключается в более низкой стоимости единицы вырабатываемой энергии, поскольку жидкий аммиак содержит 17~18% водорода по массе. Вследствие этого хранение аммиака в течение 182 дней обходится в \$0.54/кг H<sub>2</sub> по сравнению с \$14.95/кг H<sub>2</sub> при хранении чистого водорода [21–23]. Аммиак, полученный из возобновляемых источников сырья, обладает следующими свойствами [19, 24, 25]:

- не содержит углерода, не оказывает прямого воздействия на парниковый эффект и может быть синтезирован с применением безуглеродного сырья (электролиз воды) и возобновляемых источников энергии;

- его энергетическая ценность составляет 22.5 МДж/кг, что сопоставимо с данными ископаемых топлив (низкосортные угли — около 20 МДж/кг; природный газ — около 55 МДж/кг, сжиженный природный газ — 54 МДж/кг, водород — 142 МДж/кг);

- аммиак переходит в жидкое состояние уже при давлении 0.8 МПа и температуре 20°C, тогда как температура кипения водорода составляет –252.9°C при давлении 101.3 кПа.

**Таблица 1.** Плотность мощности на кг различных энергоносителей в жидкой форме (в скобках указана температура кипения) [9, 29]

Топливо, $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность энергии (массовая), кВт ч кг $^{-1}$	Плотность энергии (объемная), кВт ч л $^{-1}$	Плотность энергоносителей, г л $^{-1}$
H <sub>2</sub> (-253)	33.3	2.4	71
Метанол	5.6	4.4	791
Этанол	7.6	5.9	780
Аммиак (-33)	5.2	3.5	674
Дизель	12.4	9.3	745
Пропан (-42)	14.8	8.3	560
Метан (-160)	12.5–14	5.6–6.3	450

Для транспортировки и хранения аммиака уже существует развитая и надежная инфраструктура: наземный транспорт (авто- и железнодорожные цистерны), трубопроводный и водный (танкеры) транспорт. В настоящее время ежегодно в мире производится и транспортируется около 180 млн т/год аммиака (2024 г.).

Таким образом, аммиак — отличное средство для хранения и транспортировки водорода в жидком виде при его более высокой объемной плотности энергии в сравнении с жидким водородом [26] (см. табл. 1). Поскольку аммиак находится в жидком состоянии при более низком давлении и более высокой температуре, чем водород, его транспортировка значительно экономичней и безопасней. Однако аммиак не может быть использован в качестве топлива напрямую в связи с возможной генерацией газов общей формулы (NO<sub>x</sub>), являющихся экологическими ядами, вследствие чего его необходимо предварительно разложить на смесь (N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) с последующим выделением чистого водорода.

При повышенных температурах (>200°C) аммиак может быть разложен в соответствии со следующей реакцией:



При температурах около 425–450°C степень разложения составляет 98–99% [18, 27]; катализаторами разложения являются соединения рутения, никеля и др. [28]. Разделение полученной таким образом смеси газов проводится по мере необходимости, обеспечивая генерацию водорода.

Таким образом, технологическая задача состоит в разработке оптимальной техноло-

гии разделения смеси, получаемой при разложении аммиака. В этом заключается главное преимущество технологии переработки аммиака относительно других способов, связанных с присутствием в разделяемой смеси кислород- и углеродсодержащих компонентов.

### Очистка водорода

Поставляемый в промышленность жидкий аммиак содержит не менее 99.96% по массе NH<sub>3</sub>. При этом для транспортировки по трубопроводу в аммиак добавляют до 0.2–0.4% H<sub>2</sub>O с целью ингибирования коррозии стали. Разложение аммиака, как было указано ранее, проводят при повышенных температурах. Таким образом, продуктом является смесь сложного состава, содержащая преимущественно азот и водород, а также газообразный аммиак и пары воды. Согласно ISO 14687:2019 [30], относящимся к спецификации водородных топлив, содержание аммиака в водороде, используемом в топливных элементах, не должно превышать 100 ppb. Содержание азота может достигать 50% для стационарных энергоустановок и до 300 ppm для дорожного транспорта. Выделение водорода и его очистку можно проводить рядом способов: абсорбцией аммиака [31, 32], криогенной дистилляцией [33], короткоцикловой адсорбцией [34–36] или мембранным газоразделением.

*Абсорбция* является эффективным процессом удаления аммиака из газообразных продуктов реакции его разложения. Это обусловлено высокой растворимостью аммиака в ряде абсорбентов, как жидких [37], так и твердых [32, 38]. Преимущество данного процесса состоит также в возможности регенерации абсорбентов с выделением аммиака. Тем не менее невозможность удаления данным способом азота, содержание которого ве-

лико, а также других возможных примесей, помимо аммиака, является значительным недостатком данного метода.

С помощью *криогенной дистилляции* можно получать водород чистотой до 99% [33]. Однако этот процесс является сложным в плане конструкционного оформления и энергозатратным, так как проводится при низкой температуре и включает энергетические затраты на фазовый переход. Такой процесс эффективен при крупнотоннажном производстве водорода, но крайне сложен в реализации при получении водорода в условиях водородных автозаправок или небольших распределенных генерирующих водород станций.

*Короткоцикловая адсорбция* позволяет достигать высокой степени очистки водорода (>99.999%); в данном процессе возможно применение различных адсорбентов, которые хорошо изучены и доступны [34, 36]; кроме того, адсорбированные компоненты можно извлекать, регенерируя адсорбент. Тем не менее значительные капитальные затраты и периодичность

процесса ограничивают его применимость для небольших систем малой производительности по водороду, указанных выше.

*Мембранные процессы* в целом обладают рядом преимуществ: модульность, удобство эксплуатации, экономичность, отсутствие фазовых переходов в процессе разделения и другие. Поэтому мембранный технология стабильно развивается и находит все большее применение даже в тех химических процессах, которые давно известны и являются установившимися.

Далее рассмотрим ряд решений, применимых для очистки водорода, получаемого в процессе разложения аммиака.

### МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ОТ ПРИМЕСЕЙ АММИАКА И АЗОТА

Для задач очистки водорода мембранны применяют в ряде технологических процессов [39, 40]. В табл. 2 представлены общие характеристики газоразделительных мембран из различных материалов.

**Таблица 2.** Свойства мембран из различных материалов для разделения смесей с водородом [41]

Характеристика	Мембранны					
	полимерные	протон-проводящие	неорганические			
			металлические	керамические	неуглеродные молекулярные сита	цеолитные
Рабочий диапазон температур (°C)	<100	650–1000	300–600	200–600	25–150	25–450
Механизм транспорта	Растворение–диффузия	С переносчиком / механизм Гrottуса	Растворение–диффузия	Вязкое течение / кнудсеновская диффузия / молекулярно-ситовый / поверхностная диффузия	Растворение–диффузия / молекулярно-ситовый	Молекулярно-ситовый / растворение–диффузия
Порядок проницаемости H <sub>2</sub> (GPU)	~10 <sup>1</sup> –10 <sup>2</sup>	~10 <sup>0</sup> –10 <sup>1</sup>	~10 <sup>3</sup> –10 <sup>4</sup>	~10 <sup>1</sup> –10 <sup>2</sup>	~10 <sup>1</sup> –10 <sup>2</sup>	~10 <sup>1</sup> –10 <sup>2</sup>
Химическая стабильность	Чувствительны к кислым и основным газам	Стабильны	Чувствительны к кислым газам	Деградируют в парах воды	Чувствительны к окислению и органическим парам	Стабильны
Механическая стабильность	Набухание и старение	Стабильны	Стабильны	Хрупкие	Очень хрупкие	Хрупкие
Стоимость	Низкая	Умеренная	Высокая	Низкая	Умеренная	Умеренная

### Водород-селективные мембранны на основе благородных металлов

Привлекательным является применение водород-селективных мембран, в частности, мембран на основе палладия и его сплавов. Это связано с тем, что данные материалы обладают удовлетворительной производительностью и чрезвычайно высокой селективностью в отношении водорода, а также относительно устойчивы к аммиаку [42]. В табл. 3 приведены характеристики некоторых из мембранных элементов на основе палладия.

Данные табл. 3 свидетельствуют о широком спектре технологических возможностей мембран на основе палладия и его сплавов. Металлические и керамические мембранны с тонкими металлическими слоями применяются для разделения или очистки водородсодержащих смесей благодаря также высокой термической стабильности таких мембран [44–46]. Следует отметить, что мембранны из сплавов палладия могут применяться для получения сверхчистого водорода, поскольку палладий обладает каталитически активной поверхностью для диссоциации водорода и, следовательно, обеспечивает высокую селективность проницаемости водорода. Однако стоимость палладия является существенным фактором, ограничивающим его применение. По этой

причине были исследованы другие материалы для формования мембран из сплавов: такие как Ni [47], сплавы Ni–Nb–Zr [48], керамика [49], пористая нержавеющая сталь [50], а также V, Nb и Ta с покрытием Pd [51].

Такие металлы, как V, Nb и Ta, обладают хорошей проницаемостью по водороду, но должны быть покрыты слоем палладия, чтобы исключить образование стабильных поверхностных оксидных пленок, которые препятствуют диссоциации водорода и его переносу через мембрану [52]. Исследования Pd-мембран [46] и работы авторов по материалам V с Pd-покрытием показали, что азот и аммиак не препятствуют потоку водорода, кроме случаев со снижением парциального давления водорода.

Водород-селективные мембранны применяют, в частности, в процессах мембранныго катализа. Данный процесс привлекателен по причине одновременного осуществления реакции разложения аммиака и селективного выделения водорода. Так как продукт реакции (водород) отводится из зоны реакции, процесс разложения аммиака интенсифицируется: степень конверсии сохраняется или даже повышается, тогда как температуру реакции удается снизить. Подробно тематика мембранныго катализа с применением водород-селективных мембран была рассмотре-

**Таблица 3.** Сравнительные характеристики параметров разделительных элементов на основе палладия и его сплавов [43]

Характеристики	Разработчик		
	Ida Tech (USA)	Johnson Matthew (GB)	ИНХС РАН (СССР/РФ)
Площадь элемента, м <sup>2</sup>	—	0.14–1.0	0.3
Материал	PdCu	PdAg	PdInRu, Pd Y, PdCu, PdRu
Форма мембран	Фольга	Трубка	Фольга
Толщина мембран, мкм	15	7.5–100	5–10
Рабочая T, °C	300–400	300–600	150–800
Давление Р, МПа на входе на выходе	1–4 0.1–0.15	1–2 0.1	1–20 0.1–10
Производительность по H <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> ММ/м <sup>2</sup> ч кПа	0.9	3.4	1.1–6.2
Удельный расход Pd, г/м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ч кПа	0.9	0.6–0.28	0.55–0.14

на в обзоре [42]. В работе рассмотрены особенности различных селективных слоев, подложек, конструкций мембранных реактора, а также влияние условий проведения процесса на конверсию аммиака, степень извлечения водорода и его чистоту.

В частности, в указанном обзоре помимо металлических мембран рассмотрены мембранные из диоксида кремния [53], цеолитов [54], углеродных молекулярных сит [54] и материалов на основе палладия [54]. Мембранные из диоксида кремния низкоселективны по водороду, поэтому требуется применение второй ступени для удаления из пермеата азота и остаточного аммиака. Цеолитные мембранные обладают низкой селективностью  $H_2/N_2$  и относительно невысокой производительностью по водороду. Тем не менее проницаемость аммиака через такие мембранные ниже, чем через мембранные из углеродных молекулярных сит, что делает их более привлекательными для рассматриваемых задач, так как контроль содержания аммиака в получаемом водороде должен быть более строг, чем в случае азота. Мембранные на основе палладия остаются наиболее эффективными для получения чистого водорода из смеси, получаемой в результате разложения аммиака. Такие технологические параметры, как степень извлечения и чистота водорода, а также степень конверсии аммиака в процессе мембранных катализов с применением палладийсодержащих мембранных, достигают высоких значений. Кроме того, условия эксплуатации палладиевых мембранных способствуют интенсификации процесса. Однако, несмотря на все приведенные выше преимущества, эффективность таких мембранных чувствительна к присутствию в селективном слое дефектов. Для достижения необходимой селективности и, соответственно, целевой чистоты продукта требуется использование слоя палладия (или палладиевого сплава) относительно большой толщины (порядка 6–8 мкм), что, в свою очередь, снижает проницаемость газа и увеличивает стоимость селективного слоя [55].

Стоит отметить, что в качестве водородселективных мембранных для мембранных реакторов в процессе разложения аммиака рассматриваются только неорганические мембранные, так как полимерные мембранные при разделении смеси  $H_2-N_2-NH_3$  в подавляющем большинстве являются аммиак-селективными. Тем не менее стоимость полимеров на порядки ниже в сравнении

с палладием и его сплавами, что приводит к необходимости поиска альтернативных процессов, в которых получение чистого водорода можно провести с использованием аммиак-селективных мембранных.

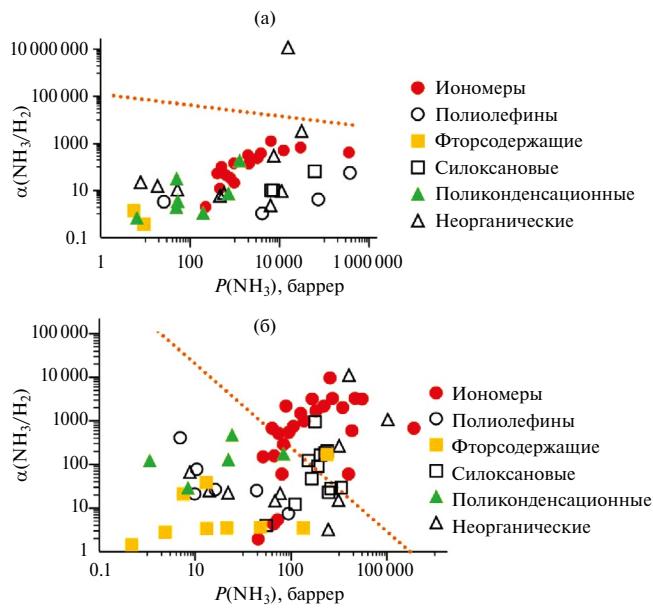
### **Аммиак-селективные мембранные материалы и мембранные**

Аммиак-селективные мембранные материалы имеют различную природу, поэтому имеет смысл условно разделить эти материалы на группы и рассмотреть каждую группу отдельно. Авторами было принято решение разделить материалы литературных данных на следующие группы: иономерные материалы, полиолефины, поликонденсационные материалы, фторсодержащие полимеры, силоксановые полимеры, неорганические материалы. Отдельно будет уделено внимание гибридным мембранным материалам (Mixed Matrix Membranes). На рис. 1 представлены диаграммы “коэффициент проницаемости – селективность” (диаграммы Робсона) для пар  $NH_3-H_2$  (а) и  $NH_3-N_2$  (б). В мембранных технологиях для обозначения коэффициентов проницаемости газов (обозначается как  $P$  – от термина permeability coefficient) общепринятой единицей измерения является баррер ( $1 \text{ баррер} = 10^{-10} \text{ см}^3(\text{н.у.}) \text{ см} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  ( $\text{см} \text{ рт. ст.})^{-1}$ ), названной так в честь английского исследователя диффузии в полимерах Р.М. Баррера. Идеальная селективность по паре газов представляет собой отношение их коэффициентов проницаемости и обозначается  $\alpha$ . На рис. 2 и 3 представлены также соответственно парные корреляции коэффициентов проницаемости аммиака и водорода, аммиака и азота для различных типов мембранных материалов.

Далее рассмотрим каждую из предложенных групп материалов по отдельности.

### **Полимерные мембранные**

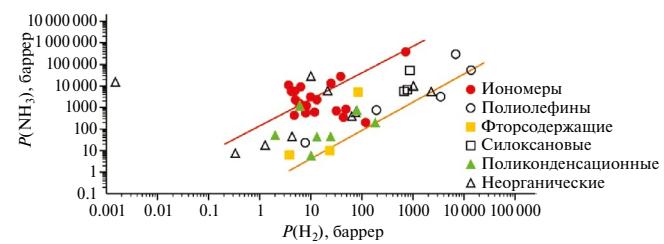
Полимерные мембранные широко распространены в научных исследованиях. Подавляющее большинство промышленных газоразделительных процессов построены на синтетических полимерных мембранных. Подобные мембранные обладают удовлетворительным сочетанием транспортных, разделительных и эксплуатационных характеристик. Технологии их производства просты и могут быть реализованы с применением широко распространенных и доступных



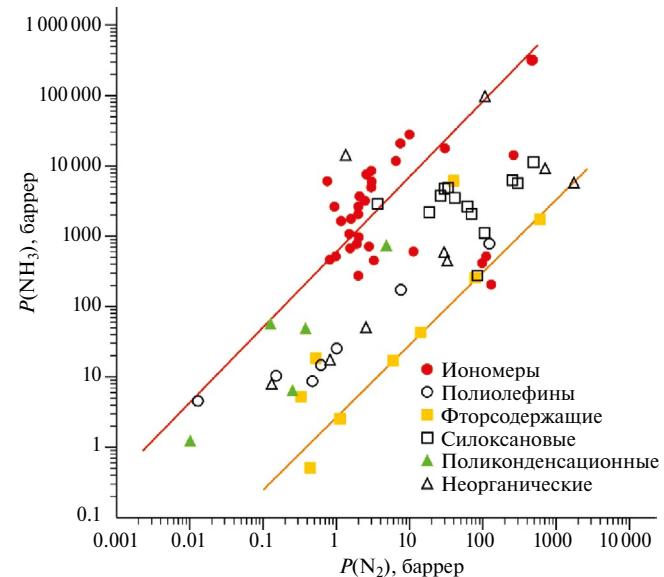
**Рис. 1.** Диаграммы “коэффициент проницаемости–селективность” для пар  $\text{NH}_3\text{--H}_2$  (а) и  $\text{NH}_3\text{--N}_2$  (б). Верхние границы (пунктирные линии) теоретические и были построены в соответствии с работами [56, 57].

полимеров [74, 75]. Первые промышленные мембранные модули с половолоконными мембранными были реализованы в 80-х гг. прошлого столетия. Разделительные установки на их основе были применены для регенерации водорода из продувочных газов производства амиака (табл. 4) [76].

За последние 25 лет был достигнут значительный прогресс в разработке полимерных мембран для разделения водородсодержащих газов. Например, семейство ароматических полиамидов фирмы DuPont значительно превосходит другие полимеры, используемые в настоящее время. Из этих полиарамидов могут быть легко получены асимметричные половолоконные мембранны. Благодаря высокой температуре стеклования, модулю упругости и пределу текучести по сравнению с другими коммерческими аналогами мембранны из полиарамида демонстрируют устойчивость при высоких давлениях, а также могут работать при высоких температурах. Например, на нефтеперерабатывающем заводе Ponca City компании Conoco коммерческие разделительные половолоконные модули длиной 2 м работали более года при испытаниях извлечения водорода из продувочных газов синтеза амиака. Установка обеспечивает получение 94% водорода со сте-



**Рис. 2.** Парная корреляция коэффициентов проницаемости амиака и водорода ( $P(\text{NH}_3)$ — $P(\text{H}_2)$ ) для различных мембранных материалов. Верхняя граница была построена по следующим точкам: Nexar-20[Eim][NTf2] [58]; Aquivion C87-05 (80% влажность) [57]; POI [59]; Nexar/[Im][NTf2]-30 [60]; Nafion-117 [61]. Нижняя граница была простроена по следующим точкам: тетрабромполикарбонат [62]; полисульфон [63]; политриметилсилилпропин [64]; гексафторполисульфон [62]; цеолит MFI на керамической трубке (MCT0.5) [65].



**Рис. 3.** Парная корреляция коэффициентов проницаемости амиака и азота ( $P(\text{NH}_3)$ — $P(\text{N}_2)$ ) для различных мембранных материалов. Верхняя граница была построена по следующим точкам: поливинилхлорид [66, 67]; нитроцеллюлоза [68, 69]; полиметилоктилсиликсан) [70]; иммобилизованный расплав  $\text{ZnCl}_2$  [71, 72]; Nafion-117 [61]. Нижняя граница была простроена по следующим точкам: фторэтиленпропилен (FEP) [73]; Hyflon AD40X [73]; Hyflon AD60X [73]; Teflon AF2400 [73]; цеолит MFI на керамической трубке (MCT0.5) [65].

**Таблица 4.** Мембранные для разделения водородсодержащих смесей [76]

Мембранные (разработчик)	Селективность			Производительность по водороду [10 <sup>-6</sup> см <sup>3</sup> (н.у.)/см <sup>2</sup> с см рт. ст.]
	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	
Полиарамид (Medal)	100	>200	>200	—
Полисульфоны (Permea)	40	80	80	100
Ацетат целлюлозы (Separax)	30–40	60–80	60–80	200
Полиимида (Ube)	50	100–200	100–200	80–200

пенью извлечения 97% (при исходной концентрации водорода в смеси ~55%) [77].

Тем не менее современные исследования ведутся не только в данном направлении, но и в направлении получения и определения транспортных свойств новых полимерных материалов и мембран на их основе, о которых будет представлена информация далее.

#### *Полиолефины и полиацетилены (карбоцепные полимеры)*

Полиолефины и полиацетилены с различными боковыми заместителями широко использовали и используют в качестве материалов для изготовления аммиак-селективных мембран. Как видно из табл. 5, коэффициенты проницаемости полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП) без полярных заместителей не отличаются повышенными значениями по аммиаку и варьируются в интервале 10–30 баррер. Закономерно, что ПЭ низкой плотности обладает в 2–3 раза большими коэффициентами проницаемости аммиака по сравнению с ПЭ высокой плотности (табл. 5), поскольку для первого характерна меньшая степень кристалличности образцов. Добавление в мономерное звено –CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>– объемных заместителей приводит к несовершенству упаковки макромолекул и к увеличению проницаемости полимерной матрицы как для полиметилпентена ( $P(NH_3) = 188.4$  баррер), так и для поливинилтриметилсилана ( $P(NH_3) = 830$  баррер). При этом селективность для пары NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> остается невысокой и составляет 1.2–4.2 (табл. 5). Аналогичное поведение селективности наблюдается для пары газов NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>, изменяясь от 7.5 до 75.

В случае поливинилхлорида снижение проницаемости NH<sub>3</sub> до ~5 баррер сопровождается значительным увеличением селективности NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> до 400.

Увеличение жесткости основной цепи для политетраметилсилилпропина (ПТМСП) приводит к значительному увеличению газопроницаемости (по сравнению с ПВТМС) до (68–300) × 10<sup>3</sup> баррер. Однако селективность для пары NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> остается относительно невысокой<sup>1</sup>.

В целом полиолефины отличаются широким варьированием коэффициентов проницаемости NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, пониженными селективностями по целевому компоненту, и точки по проницаемости и селективности для них располагаются в общем облаке данных (рис. 2, 3).

Существенным образом улучшить газоразделительные характеристики полиолефинов можно путем использования их в качестве полимерных матриц для введения ионогенных групп, способных к специфическим взаимодействиям с молекулами аммиака. Эти варианты модификации будут рассмотрены ниже в разделе 2.2.2.

#### *Перфторированные и фторсодержащие полимеры*

Перфторированные полимеры отличаются повышенной термической и химической стойкостью. Зачастую они обладают уникальным соотношением проницаемости и селективности для водород- и метансодержащих пар газов [81]. Известно, что перфторированные полимеры имеют коэффициенты проницаемости газов, изменяющиеся в широком интервале значений. Представленные в табл. 6 данные подтверждают

<sup>1</sup> Несмотря на то что в табл. 5 приведено значение селективности 51 [62], в работе [64] для ПТМСП приведены данные практически в 10 раз меньше. Авторы не обсуждают корректность данных в каждом случае, так как измерение проницаемости NH<sub>3</sub> в высокопроницаемом ПТМСП сопряжено с рядом сложностей (измерение проницаемости паров NH<sub>3</sub> при различных давлениях и влияние предыстории получения образцов ПТМСП).

**Таблица 5.** Параметры газопереноса для аммиака, водорода и азота в полиолефинах и полиацетиленах

Материал	Температура, °C	Коэффициент проницаемости NH <sub>3</sub> , баррер	Селективность NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	Селективность NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	Ссылка
Полиметилпентен	—	188.4	—	26	[73]
Полиметилпентен	—	4100	1.2	—	[64]
Поливинилтриметилсилан	—	830	4.2	7.5	[62]
Полипропилен	—	9.2	—	21	[66, 78]
Полиэтилен (ПЭ)	25	26	3.3	27	[79]
Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	—	15	—	25	[73]
ПЭНП	—	28	—	29	[66, 80]
Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	—	10.7	—	75	[66, 80]
Поливинилхлорид	—	4.91	—	400	[66, 67]
Политриметилсилилпропин (ПТМСП)	—	360000	51	—	[62]
ПТМСП	—	68000	4.5	—	[64]

этот тезис. Фторзамещенные полиэтилены характеризуются невысокими коэффициентами проницаемости аммиака от 0.5 баррер для политетрафторэтилена до 17.3 баррера для этилен-тетрафторэтилена и низкими селективностями как по паре NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> (1.3–35), так и для пары NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> (1.3). Внедрение в структуру макромолекулярной цепи замещенных перфтордиоксолов существенно увеличивает газопроницаемость материалов по аммиаку до 17–41 баррера для Hyflon AD и до 230–1635 баррера для аморфных тефлонов AF (табл. 6). Однако, селективности остаются невысокими:  $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) \approx 3.0$ .

Замена пропилиденовой группы в полисульфоне на гексафтпропилиденовую неизначительно увеличивает коэффициент проницаемости аммиака с 6.4 [63] до 10 баррера. Селективности для пары NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> представляют только фундаментальный интерес и составляют 0.4–0.6 ([63], табл. 6).

Из представленных диаграмм P(NH<sub>3</sub>)-P(H<sub>2</sub>), P(NH<sub>3</sub>)-P(N<sub>2</sub>) видно, что они образуют нижнюю границу облака данных (рис. 1 и 2). Вероятно, что причиной такого поведения являются пониженные коэффициенты растворимости аммиака, по аналогии с пониженными коэффициентами растворимости углеводородов в перфторированных полимерных матрицах [82].

Отличное поведение от рассматриваемых перфторированных полимеров демонстрирует полифосфазен с полярными трифтторэтокси-группами [83], имеющий коэффициент проницаемости аммиака 5300 баррер и приближающийся к верхней границе (рис. 2).

#### Силоксановые полимеры

Силоксановые полимеры широко используются для изготовления селективных слоев композиционных газо- и пароразделительных мембран. Они нашли применение в различных разделительных процессах (разделение компонентов воздуха, разделение смесей углеводородов и др.) [76].

Полидиметилсилоксан (ПДМС) отличается высокими коэффициентами проницаемости как легких газов ( $P(\text{N}_2) = 200\text{--}440$  баррер), так и паров аммиака ( $P(\text{N}_2) = 5900\text{--}12000$  баррер) и относится к высокопроницаемым высокоэластическим полимерам. При этом селективности для пары NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> остаются невысокими и попадают в диапазон 20–30 (табл. 7). Близкие значения селективности ( $\alpha(\text{NH}_3/\text{H}_2) = 12$ ,  $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) = 35$ ) также были получены для композиционных мембран из полисилоксана на подложке из полисульфона с проницаемостью 186 GPU [84] (1 GPU — Gas Permeance Unit =  $10^{-6} \text{ cm}^3(\text{н.у.}) \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (см рт. ст.)<sup>-1</sup>).

**Таблица 6.** Параметры газопереноса для аммиака, водорода и азота в перфторированных и фторсодержащих полимерах

Материал	Температура, °C	Коэффициент проницаемости NH <sub>3</sub> , баррер	Селективность NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	Селективность NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	Ссылка
Этилентетрафторэтилен	21	17.3	—	35	[73]
Политетрафторэтилен	21	0.5	—	1.25	[73]
Фторэтиленпропилен	21	2.5	—	2.5	[73]
Политрифторметилен	25	5.4	1.3	18	[79]
Гексафтормолисульфон	—	10	0.4	—	[62]
Hyflon AD40X	21	17.2		3.0	[73]
Hyflon AD60X	21	41		3.0	[73]
Teflon AF1600	21	228.8		3.0	[73]
Teflon AF2400	21	1635.4		3.0	[73]
Поли(бис(трифторметокси) фос-фазен) (PTFEP)	21	5300	59	135	[83]

Химическая структура полисилоксанов и методы химической модификации позволяют изменять природу боковых заместителей и исследовать их влияние на параметры газопереноса. Как видно из табл. 7, замена метильных групп на объемистые алкильные заместители приводит к уменьшению газопроницаемости в 1.5–3 раза и одновременному увеличению селективности с 20–30 до 150–820. Замена метильной группы на трифторметильную в поли(метилпропилсилоксане) приводит к уменьшению как проницаемости аммиака с 4805 до 3480, так и селективности по паре NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> со 170 до 86 (табл. 7). Аналогичный эффект наблюдается при замене метильной группы на фенильную, который, по-видимому, связан с упорядочением ароматических колец, приводящим к уплотнению полимерной матрицы.

Замена в основной цепи силоксановых Si–O звеньев на силалкиленовые Si–C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub> и силфениленовые фрагменты уменьшает в 1.5–3 раза проницаемость аммиака с сохранением или возрастанием селективности до 120–170 (табл. 7).

В целом силоксановые полимеры занимают на обобщенных диаграммах NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub> (рис. 2) и NH<sub>3</sub>–N<sub>2</sub> (рис. 3) промежуточное положение между верхней и нижней границами. Отметим, что наиболее выгодные разделительные характеристики были получены для поли(октилметилсилоксана) (табл. 7, рис. 3).

### Поликонденсационные полимеры

Поликонденсационные полимерные материалы в целом принадлежат к крупнотоннажным полимерам и представляют интерес для изучения газоразделительных характеристик по аммиак-содержащим парам газов. Из рассмотрения представленных в табл. 8 данных видно, что азотсодержащие полигетероарилены характеризуются как низкими коэффициентами проницаемости аммиака ( $P(\text{NH}_3) = 1.2$  баррер для полиамида 6), так и высокими значениями ( $P(\text{NH}_3) = 1185$  баррер для поли-4,4'-дифенилен сульфонтерафталамида). Из полисульфонамида были получены мембранны с проницаемостью по аммиаку 118 GPU и селективностями 12.5 для пары NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> и 450 для NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> [87]. Полисульфон имеет умеренную проницаемость по аммиаку и средние характеристики по селективности. Интерес для получения мембран со средними характеристиками могут представлять замещенные целлюлозы: этилцеллюлоза с  $P(\text{NH}_3) = 705$  баррер и селективностями  $\alpha(\text{NH}_3/\text{H}_2) = 8.1$  и  $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) = 160$ . На порядок меньшую проницаемость, но более селективные свойства имеют мембранны на основе нитроцеллюлозы:  $\alpha(\text{NH}_3/\text{H}_2) = 29$  и  $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) = 490$  (табл. 8). Близкие значения селективности с этилцеллюлозой были получены для мембран из ацетата целлюлозы (степень ацетилирования 39.8%). Мембранны имели проницаемость по аммиаку 293 GPU и селективности 9.3 для пары NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> и 111 для NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> [88].

**Таблица 7.** Параметры газопереноса для аммиака, водорода и азота для силоксановых полимеров

Материал	Температура, °C		Селективность NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	Селективность NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	Ссылка
Лестосил	—	7000	9	—	[64]
Полидиметилсилоксан	—	57000	64	—	[62]
Полидиметилсилоксан	—	6550	—	28	[73]
Полидиметилсилоксан	35	12000	—	27	[70]
Полидиметилсилоксан	—	5900	9	21	[85]
Поли(метилэтилсилоксан)	—	3780	—	150	[70, 86]
Поли(метилпропилсилоксан)	—	4805	—	170	[70, 86]
Поли(метилоктилсилоксан)	—	2950	—	820	[70]
Поли(трифторметилметилсилоксан)	—	3483	—	86	[70, 86]
Поли(фенилметилсилоксан)	—	1103	—	11	[70, 86]
Поли(диметилсилметилен)	—	2607	—	43	[70, 86]
Поли(силэтиленсилоксан)	—	5322	—	170	[70, 86]
Поли(силгексиленсилоксан)	—	2191	—	120	[70, 86]
Поли( <i>meta</i> -силфениленсилоксан)	—	2092	—	32	[70, 86]
Поли( <i>para</i> -силфениленсилоксан)	—	298	—	3.7	[70]

Было оценено влияние содержания простого полиэфира (полиэтиленгликоль, ПЭГ) с молекулярной массой, равной 400–600 г/моль в смесевой композиции с силоксановым каучуком. Было показано, что мембранные с композитным селективным слоем (25 мас.% ПЭГ) на пористой подложке из полисульфона существенно увеличивали газоразделительные характеристики по NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> с 12 (силоксановый селективный слой) до 80, по NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> — с 35 (силоксановый селективный слой) до 1270 [84]. С использованием пористой полисульфоновой подложки, выдержанной перед нанесением селективного слоя в 15%-ном растворе глицерина, были получены еще более высокие селективности:  $\alpha(\text{NH}_3/\text{H}_2) = 510$ ,  $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) = 7200$  — при проницаемости по аммиаку 289 GPU [84].

С другой стороны, мембрана на основе смесевой композиции ацетата целлюлозы (90 мас.%) с ПЭГ не отличалась высокой селективностью NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> ( $\alpha = 5$ ) [89]. Однако добавление в композицию 5–10 мас.% многостенных углеродных нанотрубок с концевыми C(O)OH-группами приводило не только к возрастанию проницаемости мембран по аммиаку с 204 до 2100–2400 GPU, но и к возрастанию селективности NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> с 5 до 71–96 [89]. Дальнейшее добавление нанотрубок до 30 мас.%, по-видимому,

вызывало образование микродефектов в мембранах, что отражалось в увеличении проницаемости и резком уменьшении селективности вплоть до  $\alpha(\text{NH}_3/\text{N}_2) = 1.1$ .

#### Иономерные материалы

Как видно на рис. 1, на диаграмме “коэффициент проницаемости–селективность” иономерные материалы локализуются ближе к верхнему правому углу для пары NH<sub>3</sub>–N<sub>2</sub> и занимают середину облака точек в случае пары NH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub> (и некоторые точки близки к теоретической верхней границе), то есть демонстрируют наилучшее сочетание транспортных и разделительных характеристик. При этом стоит отметить, что полиолефины тиоцианат и хлорид поливиниламмония ведут себя схожим образом (рис. 4). На рис. 2 и 3 видно, что условно ближе всего к верхнему левому углу на парных корреляциях (наибольшее значение коэффициента проницаемости аммиака и наименьшее значение коэффициента проницаемости водорода или азота) находятся как раз иономеры, а также некоторые неорганические материалы.

Аммиак — основание, поэтому наличие в матрице полимера кислотных групп является выгодным для переноса этого газа через полимерную

**Таблица 8.** Параметры газопереноса для аммиака, водорода и азота в поликонденсационных полимерах

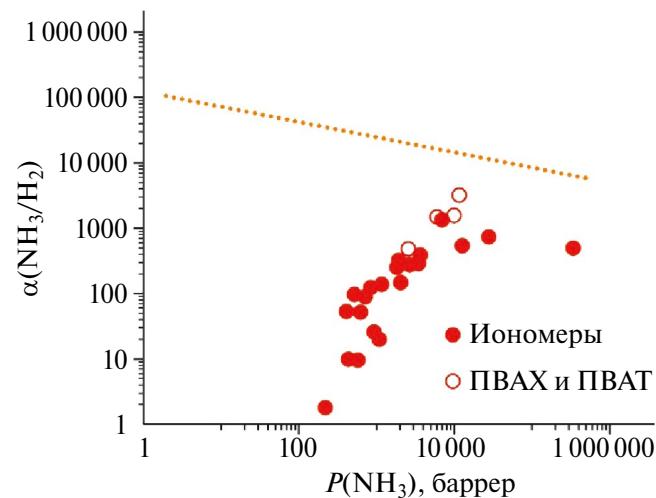
Материал	Температура, °C	Коэффициент проницаемости NH <sub>3</sub> , баррер	Селективность NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	Селективность NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	Ссылка
Тетрабромполикарбонат	—	200	1.0	—	[62]
Полиамид 6	—	1.17	—	120	[66, 90]
Этилцеллюлоза	25	705	8.1	160	[68, 69]
Нитроцеллюлоза	25	57.1	29	490	[68, 69]
Полиэфиримид	—	48.4	1.9	130	[91]
Полисульфон	—	6.4	0.6	27	[63]
Полисульфон	Комн. т.	53	4.1	—	[69]
Поли-4,4'-дифенилен-сульфонтерефталамид	—	1185	180	—	[69]

мемрану. Механизм облегченного транспорта предположительно реализуется за счет образования солей аммония с повышенной растворимостью аммиака [92, 93], что приводит к появлению в мемране участков, схожих с жидкими мемранами (аналогично расплавам солей). Для проверки данной теории в работе [93] проводили дополнительный эксперимент с гибридной мемраной (жидкой мемраной), полученной вымачиванием полипропилена в растворе аммония тиоционата в аммиаке (NH<sub>4</sub>SCN—NH<sub>3</sub>). Авторы отметили схожие селективности для полученной жидкой мемраны и тиоцианата поливиниламмония. Подобный гибридный материал, представляющий собой пористый нейлон, вымоченный в насыщенном растворе NH<sub>4</sub>SCN—NH<sub>3</sub>, получали в работе [72]. При комнатной температуре наблюдали высокие значения проницаемости аммиака 1900 GPU и селективности NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> = 8700. Однако такая жидккая мемрана неустойчива при высоких перепадах давления через мемрану из-за эффекта выдавливания жидкости из пор.

Несмотря на то что химия взаимодействия перфторсульфокислот (Nafion и Aquion) и поливиниламмонийных солей может различаться, в обоих случаях основной вклад в проницаемость аммиака через эти материалы вносит растворимость [57, 92]. Это приводит к тому, что кажущиеся энергии активации проницаемости имеют отрицательные значения [57, 94], и проницаемость аммиака через иономеры снижается с повышением температуры. При этом кажущиеся энергии активации для H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> положительны [94], а следовательно, коэффициенты проницаемости этих газов ниже при пониженной

температуре, что приводит к увеличению селективностей NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>. Таким образом, для процессов разделения смесей с аммиаком при помощи иономерных мемран предпочтительным является понижение температуры разделяемой смеси.

Эффект введения сульфокислотных групп также демонстрируется на примере получения композитных мемран полисульфон-сульфированный полисульфон [95]. Проницаемость таких мемран составила 133 GPU по аммиаку с селективностями 33 для NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> и 1000 для NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> [95], тогда как для исходного полисульфона реализуются селективности 0.6–4 и 27 (табл. 8) соответственно.



**Рис. 4.** Положение иономеров, хлорида поливиниламмония (ПВАХ) и тиоцианата поливиниламмония (ПВАТ) на диаграмме “коэффициент проницаемости-селективность” для пары NH<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>.

В табл. 9 приведены данные из литературы, касающиеся иономеров и поливиниламмонийных солей.

Коммерческие иономеры Nafion и Aquivion существуют в различных формах: с различными катионами и различной влажностью. Исследования различных катионных форм [94, 96] показывают, что как Nafion, так и Aquivion в протонной форме обладают наилучшим сочетанием коэффициента проницаемости  $\text{NH}_3$  и селективностей  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ . При этом оценка влияния влажности показывает, что у сухой формы перфторсульфокислоты Aquivion значительно выше селективности  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ , однако коэффициент проницаемости аммиака несколько ниже [57]. Тем не менее исследование влажности иономерного блок-сополимера SBI-26 показало, что селективность влажного образца возрастает независимо от растворителя, из которого получали образец [98].

Кроме того, в некоторых работах рассмотрен иономер Nexar и гибридные мембранны на его основе с добавлением ионных жидкостей [58]. В целом добавление в матрицу блок-сополимера Nexar ионных жидкостей  $[\text{Eim}][\text{NTf}_2]$ ,  $[\text{2-Mim}][\text{NTf}_2]$  или  $[\text{Im}][\text{NTf}_2]$  оказывает схожее влияние как на коэффициент проницаемости  $\text{NH}_3$ , так и на селективность  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ : возрастают как проницаемость аммиака, так и селективности. Однако результаты исследований [58, 60] показывают, что оптимальное содержание всех трех исследованных ионных жидкостей в полимерной матрице составляет 25 мас.%.

Нанопористые амфи菲尔ные блок-сополимеры, сшитые октаглицидил силессквиоксаном, исследованные в работе [59] в сравнении с другими рассмотренными в данном разделе материалами, имеют невысокие газотранспортные характеристики, однако они все же выше многих других материалов, для которых проницаемость

**Таблица 9.** Параметры газопереноса аммиака, водорода и азота для иономерных материалов

Материал*	Температура, °C	Коэффициент проницаемости $\text{NH}_3$ , баррер	Селективность $\text{NH}_3/\text{H}_2$	Селективность $\text{NH}_3/\text{N}_2$	Ссылка
Nafion-117	25	12000	500	>2000	[92]
Aquivion C87-05, сухой	35	6500	1250	9140	[57]
Aquivion C87-05, 80% влажность	35	27000	685	2940	[57]
Nafion-117	50	403	49,6	647	[94]
Aquivion-H+	50	809	119	2086	[94]
Aquivion-Li+	50	561	44,7	466	[94]
Nexar	Комн. т.	500	89	570	[58, 60]
Nexar-10[ $\text{Eim}][\text{NTf}_2]$	Комн. т.	1100	140	780	[58]
Nexar-15[ $\text{Eim}][\text{NTf}_2]$	Комн. т.	1800	230	1200	[58]
Nexar-20[ $\text{Eim}][\text{NTf}_2]$	Комн. т.	2400	260	1300	[58]
Nexar-25[ $\text{Eim}][\text{NTf}_2]$	Комн. т.	2700	260	1400	[58]
Nexar-30[ $\text{Eim}][\text{NTf}_2]$	Комн. т.	1900	150	1000	[58]
Nexar/[2-Mim][ $\text{NTf}_2$ ]-10	Комн. т.	1570	259	1430	[60]
Nexar/[2-Mim][ $\text{NTf}_2$ ]-25	Комн. т.	3280	329	1580	[60]
Nexar/[2-Mim][ $\text{NTf}_2$ ]-30	Комн. т.	3080	245	1380	[60]
Nexar/[ $\text{Im}$ ][ $\text{NTf}_2$ ]-10	Комн. т.	1770	315	1560	[60]
Nexar/[ $\text{Im}$ ][ $\text{NTf}_2$ ]-25	Комн. т.	3620	369	1940	[60]
Nexar/[ $\text{Im}$ ][ $\text{NTf}_2$ ]-30	Комн. т.	3250	290	1390	[60]
Nafion-117		323000	450	700	[61]
$\text{H}^+$ -Nafion	21	29200	—	3000	[96]
$\text{Na}^+$ -Nafion	21	20900	—	3000	[96]

**Таблица 9.** Окончание

Материал*	Температура, °C	Коэффициент проницаемости NH <sub>3</sub> , баррер	Селективность NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub>	Селективность NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	Ссылка
Ag <sup>+</sup> -Nafion	21	17500	—	600	[96]
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Nafion	21	14600	—	60	[96]
Zn <sup>2+</sup> -Nafion	21	8340	—	3000	[96]
Li <sup>+</sup> -Nafion	21	7930	—	3000	[96]
Cu <sup>2+</sup> -Nafion	21	7300	—	3000	[96]
K <sup>+</sup> -Nafion	21	2710	—	3000	[96]
Гидролизованная перфторсульфокислота	25	7800	100–1000		[97]
SBI-26* (растворитель — циклогексан (CH)), сухой	Комн. т.	282		150	[98]
SBI-26 (растворитель — CH), влажный	Комн. т.	740		280	[98]
SBI-26 (растворитель — ТГФ), сухой	Комн. т.	479		610	[98]
SBI-26 (растворитель — ТГФ), влажный	Комн. т.	5090		1850	[98]
POI	Комн. т.	489	104	158	[59]
POI-Gl-POSS (0.1 мас.%)	Комн. т.	716	88.4	477	[59]
POI-Gl-POSS (0.5 мас.%)	Комн. т.	841	25.8	467	[59]
POI-Gl-POSS (1.0 мас.%)	Комн. т.	1030	21.3	543	[59]
POI-Gl-POSS (2.0 мас.%)	Комн. т.	434	10.3	4.6	[59]
POI-Gl-POSS (5.0 мас.%)	Комн. т.	528	9.9	5.2	[59]
POI-Gl-POSS (8.0 мас.%)	Комн. т.	210	1.8	1.7	[59]
Блок-сополимер PCOE-PSS	—	612	51	56	[61]
Поливиниламмоний тиоцианат	25	9600	1500		[92]
Поливиниламмоний тиоцианат	21	10700	3000		[93]
Поливиниламмоний хлорид	25	5900	1400	2100	[99]
ПТМСП/поли(виниламмоний тиоцианат)/ПТМСП	24	2420	480		[100]

аммиака, водорода и азота изучена. Как отмечено в данной работе, такие свойства данного материала могут быть обусловлены формированием наноразмерных элементов свободного объема, в которых происходит растворение NH<sub>3</sub>.

### **Неорганические материалы**

Несмотря на экономические преимущества полимерных мембран, у них существует заметный недостаток, а именно ограниченная термическая и химическая устойчивость. Так как аммиак является достаточно химически активным

веществом, вопрос химической устойчивости мембран для разделения аммиаксодержащих смесей стоит сравнительно остро. Поэтому наряду с полимерными мембранами активно исследуются неорганические аммиак-селективные мембранны, обладающие высокой стабильностью в среде аммиака в широком диапазоне температур. В табл. 10 представлены неорганические аммиак-селективные мембранные материалы и их газотранспортные свойства.

В случае неорганических материалов часто рассматриваются асимметричные или компози-

ционные мембранные: материал селективного слоя наносят на пористую подложку. Так, например, в работе [101] рассматривали различные конфигурации мембран (трубки и полые волокна) из цеолита MFI и метилированного диоксида кремния на керамической подложке. Было отмечено, что в целом для процессов высокой производительности предпочтительнее применение трубчатых мембран, тогда как поливолоконные мембранные из цеолита MFI применимы для процессов с меньшими газовыми потоками. Также мембранные из нанолистов цеолита MFI исследовали в работе [102]. Дисперсию нанолистов наносили на пористую подложку из кремния диоксида. Были отмечены высокие коэффициенты проницаемости аммиака и факторы разделения для бинарных смесей  $\text{NH}_3-\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3-\text{H}_2$ . Достоинством цеолитных мембран является то, что они выдерживают высокие давления, что актуально для разделения газовых потоков. В частности, в работе [103] оценивали применение в жестких условиях наноканалов из цеолита NaA для разделения смесей с аммиаком, близких к реальным. Исследование газоразделительных свойств проводили на трехкомпонентной смеси  $\text{NH}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$ . Авторы указали на то, что полученный ими материал обладает рекордным на данный момент сочетанием свойств: проницаемость по  $\text{NH}_3 = 250 \text{ GPU}$ , фактор разделения  $\text{NH}_3/\text{H}_2 = 4280$ , а фактор разделения  $\text{NH}_3/\text{N}_2 > 10000$ . Кроме того, было отмечено, что мембрана показала вы-

сокую стабильность в течение 100 ч работы при  $250^\circ\text{C}$  и давлении до 35 бар.

В работе [104] исследовали газотранспортные свойства мембранные, полученной нанесением ZIF-21 на керамическую подложку. Данная металлогорганическая каркасная структура была выбрана, так как диаметр апертуры в структуре наночастиц ZIF-21 ( $2.8 \text{ \AA}$ ) находится в промежутке между кинетическим диаметром молекулы аммиака ( $2.6 \text{ \AA}$ ) и молекул водорода ( $2.9 \text{ \AA}$ ) и азота ( $3.6 \text{ \AA}$ ). Тем не менее было отмечено, что, несмотря на то, что сорбция аммиака значительно выше, чем сорбция азота или водорода, за счет каналов с полярными линкерами в ZIF-21 кинетическая составляющая проницаемости в случае пары  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  работает против термодинамической составляющей: диффузия аммиака и водорода за счет близости кинетических диаметров является высоко конкурентной. Поэтому для пары  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  фактор разделения ( $\sim 1.5$ ) в реальной смеси значительно ниже идеальной селективности (12), наблюдавшейся для данного материала.

Интересный эффект зависимости селективности разделения бинарной смеси аммиак–водород от температуры и размера пор наблюдался для пористого диоксида кремния в работе [105]. В данной работе было показано, что в целом для исследованного материала на-

**Таблица 10.** Параметры газопереноса для аммиака, водорода и азота в неорганических материалах

Материал*	Температура, °C	Коэффициент проницаемости $\text{NH}_3$ , баррер	Селективность $\text{NH}_3/\text{H}_2$	Селективность $\text{NH}_3/\text{N}_2$	Ссылка
Цеолит MFI (трубки)	80	9600	9.13	14.09	[101]
Цеолит MFI (волокно)	80	580	7.14	20.66	[101]
Диоксид кремния (трубки)	80	450	6.60	14.48	[101]
Нанолисты из цеолита MFI	25	6700	307	—	[102]
Цеолит MFI (трубки, MCT 0.5)	25	5850	2.3	3.5	[65]
Цеолит MFI (трубки, MCT 0.2)	25	50	10.8	21.3	[65]
Иммобилизованный расплав $\text{LiNO}_3$	279	9900	—	245	[71, 72]
Иммобилизованный расплав $\text{ZnCl}_2$	311	30000	3000	—	[71, 72]
Иммобилизованный расплав $\text{ZnCl}_2$	250	100000	—	1000	[71, 72]
Иммобилизованный расплав $\text{ZnCl}_2$	300	14600	10000000	11375	[107]
PB/Au/AAO	25	8	23	62	[108]
MXene		19	14.5	25	[64]

\* PB/Au/AAO – электроосажденный слой прусского синего на слое золота на мемbrane из анодного оксида алюминия; MXene – двумерный наноматериал общей формулы  $M_{n+1}X_nT_x$ , в данном случае  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ , где  $T_x$  – концевые OH группы.

блюдалась селективность, обусловленная ситовым механизмом, и водород являлся более проникающим газом. Однако при температуре 50°C и небольшом размере пор осуществлялась их блокировка сорбируемым аммиаком, вследствие чего проницаемость водорода снижалась. При этом при разделении бинарной смеси при 50°C максимальная селективность NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> достигала ~30 при проницаемости ~300 GPU.

Стоит отметить и то, что гидрофильный диоксид кремния (а также цеолиты гидрофильной природы) чувствителен к присутствию паров воды в газовых потоках, поэтому производительность мембран из диоксида кремния снижается со временем, если не проводить предварительную осушку газа [106].

Еще один тип неорганических материалов для получения мембран с целью разделения газовых смесей с аммиаком — расплавы солей, вносимые на подложки [71, 72, 107]. В качестве подложки используют сита из нержавеющей стали. Соли, которые используют для разделения, должны обратимо вступать в реакцию с аммиаком, чтобы реализовался процесс переноса. Наиболее часто используемой для данных целей солью является хлорид цинка (ZnCl<sub>2</sub>) [71, 72, 107], но рассматривали также нитрат лития (LiNO<sub>3</sub>) [71]. Перенос аммиака через расплав соли осуществляется по механизму облегченного транспорта, и в случае ZnCl<sub>2</sub> было высказано предположение, что за транспорт NH<sub>3</sub> через мембрану отвечают комплексы Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>2+</sup> [71]. Плюсами иммобилизованных расплавов солей являются высокотемпературные рабочие режимы, максимальные концентрации переносчика целевого компонента (NH<sub>3</sub>) при обеспечении барьерных свойств в отношении неполярных и нереакционноспособных газов, таких как N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Однако среди минусов следует отметить сложность реализации производства коммерческих модулей с подобными материалами. Кроме того, в работе [107], где исследовали в том числе двух- и трехкомпонентные смеси с аммиаком, было отмечено, что при том, что обеспечивается высокая селективность разделения, стабильность мембран с иммобилизованными расплавами солей низкая, вероятно, из-за потерь солей в процессе работы. Возможными методами решения этой проблемы могут быть повторное импрегнирование либо использование сэндвич-конфигураций мембранны, однако возможность реализации таких решений пока не была исследована.

Было показано, что механизм облегченного транспорта также реализуется в селективных слоях из берлинской лазури, которую в работе Комковой с соавт. [108] наносили на подложку из анодно-окисленного алюминия методом электроосаждения. Авторы предположили, что в качестве носителя выступает протон, а обратным носителем протона выступают пары воды, что делает исследованные мембранны зависимыми от степени влажности.

Среди неорганических материалов в мембранным разделении отдельную нишу занимают так называемые 2D-материалы. Петухов с соавт. [64] исследовали применимость материала MXene для разделения NH<sub>3</sub>-содержащих смесей. Нанолисты из MXene с концевыми OH-группами на поверхности осаждали на пористую подложку из анодного оксида алюминия. Концевые группы обладают сильно кислотными свойствами, следовательно, легко взаимодействуют с водой и веществами, проявляющими основные свойства, например аммиаком. Таким образом, в мембранных из MXene реализуется сорбционный механизм разделения. Диффузационная составляющая транспорта также разнится для постоянных и конденсируемых газов: для первых реализуется кнудсеновская диффузия, тогда как для вторых — механизм лабиринтообразной диффузии. С повышением давления коэффициент диффузии сорбируемых газов увеличивается, так как в процессе насыщения расстояния между слоями MXene парами, снижается активационный барьер скачковой диффузии. Следовательно, повышение давления оказывает положительное влияние на транспорт аммиака через мембрану из MXene.

Так или иначе, большинство аммиак-селективных мембран позволяют разделять смесь NH<sub>3</sub>—N<sub>2</sub>—H<sub>2</sub> на поток пермеата, обогащенный NH<sub>3</sub>, и поток ретентата, содержащий преимущественно смесь H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>.

### Водород-селективные мембранные материалы и мембранны для разделения H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Как было сказано ранее в данном обзоре, согласно ISO 14687:2019 [30], для задач получения водорода с целью его использования в топливных элементах не требуется разделение смеси водорода и азота, если азота менее 50 об.%. Однако в случаях, когда азота более 50 об.%, или же для

топливных элементов в сфере транспорта требуется снижение содержания азота или же удаление азота до следовых содержаний соответственно. В таких случаях требуется включение в технологическую схему дополнительного этапа разделения потока ретентата ( $H_2-N_2$ ).

Как было показано выше в разделе 2.2, для сравнения различных мембранных материалов с позиций сочетания проницаемости и селективности применяют диаграмму “коэффициент проницаемости–селективность” (диаграмма Робсона), на которой представлена условная верхняя граница, определяющая наилучшие существующие материалы для разделения конкретной пары компонентов [81, 109].

Среди мембранных материалов, пригодных для задачи разделения смеси  $H_2/N_2$ , наиболее распространены стеклообразные полимеры, такие как полисульфон, ацетат целлюлозы, полииимида, поликарбонат, полифениленоксид и поливинилtrimетилсилан, благодаря удовлетворительному сочетанию проницаемости и селективности, а также глубокой проработке технологий их промышленного производства [109–111]. Несмотря на наличие различных исследований по извлечению водорода с помощью разнообразных коммерческих мембран, таких как PRISM® (полисульфон), MEDAL® (полиамид), SEPAREX® (ацетат целлюлозы) или UBE® (полииимида), в настоящее время усилия исследователей сосредоточены на поиске более проницаемых и селективных по водороду мембранных материалов [112].

В последнее время основное внимание исследователей сосредоточено на полииимидах, которые в большинстве своем определяют верхнюю границу диаграммы Робсона для смеси  $H_2/N_2$  [109]. Благодаря наличию межмолекулярных донорно-акцепторных и π–π-взаимодействий полииимида обладают повышенной химической и термической устойчивостью, что особенно важно в контексте применения в процессах синтеза и разложения амиака. Кроме того, высокая жесткость макроцепей полииимида позволяет получать мембранны с высокой селективностью при сохранении приемлемой проницаемости [113].

Полииимида мембранны на основе PMDA (пиromелитового диангидрида), 6FDA (4,4'-(гексафтозопропилиден)дифталевого

ангидрида) и Matrimid® (5(6)-амино-1-(4'-аминофенил)-1,3-триметилиндана) представляют собой одни из наиболее широко изученных в данном контексте полимеров. Среди этих полимерных материалов Matrimid® выделяется своей коммерческой доступностью, хорошей химической стойкостью и термическими свойствами (температура стеклования ≈305–315°C), высокой растворимостью в ряде распространенных органических растворителей (дихлорметане, тетрагидрофуране и N-метилпирролидоне), а также удовлетворительными транспортными и разделительными характеристиками [112]. Matrimid® и полииимида в целом как стеклообразные полимерные материалы характеризуются большим свободным объемом, который вносит основной вклад в газотранспортные свойства.

Ранее было показано, что мембранны на основе Matrimid 5218® (высокоселективный фторированный полииимида) при одинаковой производительности в сравнении с другими коммерчески доступными газоразделительными мембранными позволяют извлекать более 95% водорода из газовых смесей при его концентрации в пермеате более 90 об.% в одноступенчатом разделительном процессе [114]. Однако, несмотря на удовлетворительные свойства Matrimid®, для практического применения необходимо новое поколение полииимида с улучшенными свойствами проницаемости, селективности, а также стабильности транспортных характеристик во времени. Для этого полимеры на основе полииимида могут быть модифицированы различными способами [112]. Так, полимеры могут быть подвергнуты химической сшивке [115], а также термической [116] или УФ-сшивке [117]. Помимо этого, могут быть получены гибридные мембранны, содержащие наночастицы различной природы в объеме полииимида материала. Тем не менее данные стратегии могут приводить к потере селективности мембранны, а также их старению, то есть ухудшению транспортных и разделительных характеристик во времени, несмотря на высокие начальные значения [118, 119]. Более перспективным подходом получения новых полииимида (и мембранны на их основе) может стать изменение свободного объема в полимерном материале за счет изменения структуры исходных мономеров. Для увеличения доли свободного объема в полимере может быть использована стратегия введения достаточно объемных функциональных групп в полимерные цепи, показывающая перспективные с точки зрения

улучшения транспортных характеристик мембран результаты [120–122].

Так, введение в полиимидную цепь звеньев фосфафенантрена приводит к хорошей растворимости полученного полимерного материала в органических растворителях, высоким значениям молекулярной массы, термической стабильности и удовлетворительным пленкообразующим свойствам, что является важным с точки зрения возможности формирования мембран на их основе [123, 124]. Гомогенные пленки, полученные из растворов синтезированных полимеров, обладают высокими оптической прозрачностью и температурой стеклования (до 274°C), низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon \sim 2,4$ ), высокой прочностью при разрыве (до 87 МПа) [123]. В свою очередь, лабораторные образцы плоских мембран, полученные на основе разработанных полимеров, продемонстрировали улучшение транспортных характеристик по сравнению с коммерческими полиимидными мембранами (на основе Matrimid®, Ultem®).

Полученные результаты могут быть объяснены снижением плотности упаковки полимерной цепи, что приводит к увеличению доли свободного объема и одновременно – увеличению жесткости цепи, тем самым изменения как газопроницаемость, так и селективность мембран [123, 124]. Более подробно вопрос разделения смеси  $H_2+N_2$  рассматривается в обзоре [39].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Аммиак является важнейшим полупродуктом для различных отраслей химической промышленности и, как следствие, производится в крупнотоннажных объемах. Помимо востребованности в традиционных сферах (производство удобрений, пластмасс и др.), в последнее время аммиак рассматривается как перспективный легко сжижаемый носитель водорода для хранения и транспортировки водородного топлива к местам его потребления и построения инфраструктуры водородной энергетики. Развитие данного направления повышает актуальность исследований в области технологий разделения аммиаксодержащих газовых смесей ( $NH_3-H_2-N_2$ ). Значительной перспективой обладает мембранные газоразделение, поскольку мембранные устройства отличаются модульностью и компактностью за счет высокой плотности упаковки мембран в аппаратах, а также простотой мон-

тажа, обслуживания и масштабирования производительности мембранных разделительных систем. Показано, что в зависимости от разделяемой пары газов / выбранной схемы разделения необходимы либо водород-селективные, либо аммиак-селективные мембранны. Представлены различные типы материалов для создания водород-селективных мембран (благородные металлы, полиимиды – в частности Matrimid®), а также указаны их основные достоинства и недостатки. Основной фокус уделен аммиак-селективным полимерным газоразделительным мембранам. Рассмотрены различные типы полимерных материалов, демонстрирующих повышенную селективность по аммиаку в сравнении с водородом и азотом: иономерные материалы, полиолефины, поликонденсационные материалы, фторсодержащие полимеры, силоксановые полимеры, неорганические материалы, а также гибридные мембранны. Представлен обзор литературных данных по коэффициентам проницаемости аммиака через указанные материалы, а также по величинам идеальной селективности по парам  $NH_3/H_2$  и  $NH_3/N_2$ . Показано, что наиболее удовлетворительными транспортными и разделительными характеристиками (нахождение в верхнем левом углу на парных корреляциях, т.е. наибольшее значение коэффициента проницаемости аммиака и наименьшее значение коэффициента проницаемости водорода или азота) обладают иономерные материалы за счет специфического взаимодействия с молекулами аммиака (облегченный транспорт). Так, показано, что коэффициенты проницаемости аммиака и идеальные селективности по парам  $NH_3/H_2$  и  $NH_3/N_2$  для перфторсульфонистоны Aquion C87–05 в зависимости от влажности материала варьируются в диапазоне 6500–27000, 658–1250, 2940–9140 Баррер соответственно, что является рекордным результатом на текущем этапе развития направления. Стоит отметить, что в целом в мире реализуется большое количество исследований по усовершенствованию мембранных материалов, поскольку материалование является критически важным аспектом. Вместе с тем внимание исследователей должно быть уделено разработке и получению механически прочных мембран, отвечающих ключевым критериям надежности и долговечности для промышленного использования. Дальнейшее развитие данного направления связано с разработкой композиционных мембран с тонкими слоями из высокоселективных полимеров либо с применением поливолоконных мембран на основе новых типов

полиимидов. Проведение опытных испытаний новых мембран и мембранных систем, демонстрационные проекты, подобные тем, которые осуществляются в настоящее время, могут ускорить это развитие.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-49-02058, <https://rscf.ru/en/project/24-49-02058/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Рыжих Виктория Евгеньевна*, н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1338-1231>

*Белов Николай Александрович*, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5118-3909>

*Новицкий Эдуард Григорьевич*, в.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9009-2073>

*Анохина Татьяна Сергеевна*, и.о. зав.лаб., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6154-3709>

*Susanta Banerjee*, Professor (HAG) & Institute Chair Professor, PhD, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0358-3198>

*Баженов Степан Дмитриевич*, зав.лаб., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ibarrola Rivas M.J.* Estimating Future Global Needs for Nitrogen Based on Regional Changes of Food Demand // Agricultural Research & Technology: Open Access J. 2017. V. 8. № 2. ID555635.  
<https://doi.org/10.19080/ARTOAJ.2017.08.555735>
2. *Wan Z., Tao Y., Shao J., Zhang Y., You H.* Ammonia as an effective hydrogen carrier and a clean fuel for solid oxide fuel cells // Energy Conversion and Management. 2021. V. 228. ID113729.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113729>
3. *Lin B., Nowrin F.H., Rosenthal J.J., Bhown A.S., Malmali M.* Perspective on Intensification of haber-bosch to enable ammonia production under milder conditions // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2023. V. 11. № 27. P. 9880–9899.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c06711>
4. *Chen H., Cong T.N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y.* Progress in electrical energy storage system: A critical review // Progress in Natural Science. 2009. V. 19. № 3. P. 291–312.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2008.07.014>
5. *Wilkinson I.* Green Ammonia // Siemens AG. 2017. URL: [https://warwick.ac.uk/fac/sci/eng/research/grouplist/electricalpower/images/newsnevents/hies2017/presentations/hies2017\\_siemens\\_ianwilkinson.pdf](https://warwick.ac.uk/fac/sci/eng/research/grouplist/electricalpower/images/newsnevents/hies2017/presentations/hies2017_siemens_ianwilkinson.pdf) (дата обращения 18.09.2024).
6. International energy agency Global Hydrogen Review. 2023. URL: [https://iea.blob.core.windows.net/assets/8d434960-a85c-4c02-ad96-77794aaa175d/Global\\_HydrogenReview2023.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/8d434960-a85c-4c02-ad96-77794aaa175d/Global_HydrogenReview2023.pdf) (дата обращения 18.09.2024).
7. *Якубсон К.И.* Перспективы производства и использования водорода как одно из направлений развития низкоуглеродной экономики в Российской Федерации (обзор) // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. № 12. С. 1675–1695.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461820120014>  
[*Yakubson K.I.* Prospects for production and use of hydrogen as one of directions of the development of low-carbon economy in the Russian Federation // Russ. J. of Appl. Chemistry. 2020. V. 93. № 12. P. 1775–1795.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461820120014>]
8. *Singla S., Shetti N.P., Basu S., Mondal K., Aminabhavi T. M.* Hydrogen production technologies—Membrane based separation, storage and challenges // J. of Environmental Management. 2022. V. 302. ID113963.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113963>
9. *Teichmann D., Arlt W., Wasserscheid P.* Liquid organic hydrogen carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy // Int. J. of Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 23. P. 18118–18132.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.066>
10. *Wijayanta A.T., Oda T., Purnomo C.W., Kashiwagi T., Aziz M.* Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: Comparison review // Int. J. of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 29. P. 15026–15044.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.112>
11. *Алдошин С.М., Максимов А.Л., Арутюнов В.С., Седов И.В.* Получение, хранение и применение водорода. Новые идеи и перспективные разработки. М.: РАН. 2023. 384 с.
12. *Sartbaeva A., Kuznetsov V.L., Wells S.A., Edwards P.P.* Hydrogen nexus in a sustainable energy future // Energy & Environmental Science. 2008. V. 1. № 1. P. 79–85.  
<https://doi.org/10.1039/b810104n>

13. Pradhan A.U., Shukla A., Pande J.V., Karmarkar S., Biniwale R.B. A feasibility analysis of hydrogen delivery system using liquid organic hydrides // Int. J. of Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 1. P. 680–688. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.054>
14. Valera-Medina A., Xiao H., Owen-Jones M., David W.I.F., Bowen P.J. Ammonia for power // Progress in energy and combustion science. 2018. V. 69. P. 63–102. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001>
15. Aziz M., Oda T., Morihara A., Kashiwagi T. Combined nitrogen production, ammonia synthesis, and power generation for efficient hydrogen storage // Energy Procedia. 2017. V. 143. P. 674–679. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.745>
16. Bellamkonda S., Thangavel N., Hafeez H.Y., Neppolian B., Ranga Rao G. Highly active and stable multi-walled carbon nanotubes-graphene-TiO<sub>2</sub> nanohybrid: An efficient non-noble metal photocatalyst for water splitting // Catalysis Today. 2019. V. 321–322. P. 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.023>
17. Giddey S., Badwal S.P.S., Munnings C., Dolan M. Ammonia as a renewable energy transportation media // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2017. V. 5. № 11. P. 10231–10239. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02219>
18. Klerke A., Christensen C.H., Nørskov J.K., Vegge T. Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities // J. of Materials Chemistry. 2008. V. 18. № 20. P. 2304–2310. <https://doi.org/10.1039/b720020j>
19. Zamfirescu C., Dincer I. Using ammonia as a sustainable fuel // J. of Power Sources. 2008. V. 185. № 1. P. 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.097>
20. Rouwenhorst K.H.R., Van Der Ham A.G.J., Mul G., Kersten S.R.A. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019. V. 114. ID109339. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109339>
21. Kojima Y. A green ammonia a green ammonia economy. Proceedings of the 10<sup>th</sup> Annual NH. 2013. URL: <https://www.ammoniaenergy.org/wp-content/uploads/2019/12/nh3fcx-yoshitsugu-kojima.pdf> (дата обращения 18.09.2024).
22. Yin S.F., Xu B.Q., Zhou X.P., Au C.T. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 277. № 1–2. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.020>
23. Mukherjee S., Devaguptapu S.V., Sviripa A., Lund C.R.F., Wu G. Low-temperature ammonia decomposition catalysts for hydrogen generation // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 226. P. 162–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.039>
24. Morgan E., Manwell J., McGowan J. Wind-powered ammonia fuel production for remote islands: A case study // Renewable Energy. 2014. V. 72. P. 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.06.034>
25. Zamfirescu C., Dincer I. Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications // Fuel Processing Technology. 2009. V. 90. № 5. P. 729–737. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.02.004>
26. Lamb K.E., Dolan M.D., Kennedy D.F. Ammonia for hydrogen storage; A review of catalytic ammonia decomposition and hydrogen separation and purification // Int. J. of Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 7. P. 3580–3593. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.024>
27. Zheng W., Cotter T.P., Kaghazchi P., Jacob T., Frank B., Schlichte K., Zhang W., Su D. S., Schüth F., Schlögl R. Experimental and theoretical investigation of molybdenum carbide and nitride as catalysts for ammonia decomposition // J. of Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 9. P. 3458–3464. <https://doi.org/10.1021/ja309734u>
28. Li X., Ji W., Zhao J., Wang S., Au C. Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO<sub>2</sub>, MCM-41, and SBA-15 // J. of Catalysis. 2005. V. 236. № 2. P. 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.030>
29. FuelPropertiesComparison.URL:<https://afdc.energy.gov/fuels/properties> (дата обращения 18.09.2024).
30. Hydrogen fuel quality — Product specification. Switzerland: International Organization for Standardization. 2019. URL: <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/69539/4adc159648da4454a4b39d0b87ac348e/ISO-14687-2019.pdf>.
31. Malmali M., Le G., Hendrickson J., Prince J., McCormick A.V., Cussler E.L. Better absorbents for ammonia separation // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2018. V. 6. № 5. P. 6536–6546. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04684>
32. Hrtus D.J., Nowrin F.H., Lomas A., Fotsa Y., Malmali M. Achieving +95% ammonia purity by optimizing the absorption and desorption conditions of supported metal halides // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2022. V. 10. № 1. P. 204–212. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05668>
33. Bernardo G., Araújo T., Da Silva Lopes T., Sousa J., Mendes A. Recent advances in membrane technologies for hydrogen purification // Int. J. of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 12. P. 7313–7338. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.162>

34. Luberti M., Ahn H. Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification // In. J. of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 20. P. 10911–10933.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.147>
35. Park Y., Kang J.-H., Moon D.-K., Jo Y.S., Lee C.-H. Parallel and series multi-bed pressure swing adsorption processes for  $H_2$  recovery from a lean hydrogen mixture // Chem. Engineering J. 2021. V. 408. ID127299.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127299>
36. Zhang N., Bénard P., Chahine R., Yang T., Xiao J. Optimization of pressure swing adsorption for hydrogen purification based on Box-Behnken design method // Int. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 7. P. 5403–5417.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.045>
37. Katz M., Gruver G.A., Russell Kunz H. Regenerable ammonia scrubber // Patent US № 42593021981
38. Jones M.O., Royse D.M., Edwards P.P., David W.I.F. The structure and desorption properties of the ammines of the group II halides // Chem Physics. 2013. V. 427. P. 38–43.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.05.006>
39. Алентьев А.Ю., Рыжих В.Е., Сырцова Д.А., Белов Н.А. Полимерные материалы для решения актуальных задач мембранныго газоразделения // Успехи химии. 2023. Т. 92. № 6. С. 1–22.  
<https://doi.org/10.59761/RCR5083>  
[Alentiev A.Y., Ryzhikh V.E., Syrtsova D.A., Belov N.A. Polymer materials for solving actual problems of membrane gas separation // Uspehi himii. 2023. V. 92. № 6. ID5083.  
[https://doi.org/10.59761/RCR5083\]](https://doi.org/10.59761/RCR5083)
40. Баженов С.Д., Алентьев А.Ю., Шалыгин М.Г., Борисов И.Л., Анохина Т.С. Мембранные газоразделение: современное состояние и перспективы // Научный журнал Российского газового общества. 2024. Т. 1. № 43. С. 108–121.
41. Liu C., Zhang X., Zhai J., Li X., Guo X., He G. Research progress and prospects on hydrogen separation membranes // Clean Energy. 2023. V. 7. № 1. P. 217–241.  
<https://doi.org/10.1093/ce/zkad014>
42. Cechetto V., Di Felice L., Gallucci F. Advances and Perspectives of  $H_2$  production from  $NH_3$  decomposition in membrane reactors // Energy & Fuels. 2023. V. 37. № 15. P. 10775–10798.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00760>
43. Словецкий Д.И. Сверхчистый водород // Химический журнал. 2010. Т. 1. № 2. С. 33–35.
44. Collins J.P., Way J. D. Catalytic decomposition of ammonia in a membrane reactor // J. of Membrane Science. 1994. V. 96. № 3. P. 259–274.  
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00138-3](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00138-3)
45. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D., Kim S.-M., Chien W.-M., Lamb J., Chandra D., Hubbard K.M., Moore D.P. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes // J. of Membrane Science. 2011. V. 378. № 1–2. P. 42–50.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.049>
46. Lundin S.-T.B., Yamaguchi T., Wolden C.A., Oyama S.T., Way J.D. The role (or lack thereof) of nitrogen or ammonia adsorption-induced hydrogen flux inhibition on palladium membrane performance // J. of Membrane Science. 2016. V. 514. P. 65–72.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.048>
47. Dolan M., Dave N., Morpeth L., Donelson R., Liang D., Kellam M., Song S. Ni-based amorphous alloy membranes for hydrogen separation at 400°C // J. of Membrane Science. 2009. V. 326. № 2. P. 549–555.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.030>
48. Kim S.-M., Chandra D., Pal N.K., Dolan M.D., Chien W.-M., Talekar A., Lamb J., Paglieri S.N., Flanagan T.B. Hydrogen permeability and crystallization kinetics in amorphous Ni–Nb–Zr alloys // Int. J. of Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 4. P. 3904–3913.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.220>
49. Dolan M.D., Dave N.C., Ilyushechkin A.Y., Morpeth L.D., McLennan K. G. Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes // J. of Membrane Science. 2006. V. 285. № 1–2. P. 30–55.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.09.014>
50. Nayebossadri S., Fletcher S., Speight J.D., Book D. Hydrogen permeation through porous stainless steel for palladium-based composite porous membranes // J. of Membrane Science. 2016. V. 515. P. 22–28.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.05.036>
51. Buxbaum R.E., Marker T.L. Hydrogen transport through non-porous membranes of palladium-coated niobium, tantalum and vanadium // J. of Membrane Science. 1993. V. 85. № 1. P. 29–38.  
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85004-G](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85004-G)
52. Kolachev B.A. Hydrogen embrittlement of nonferrous metals. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations. 1968.
53. Li G., Kanezashi M., Lee H.R., Maeda M., Yoshioka T., Tsuru T. Preparation of a novel bimodal catalytic membrane reactor and its application to ammonia decomposition for  $CO_x$ -free hydrogen production // Int. J. of Hydrogen Energy. 2012. V. 37. № 17. P. 12105–12113.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.132>
54. Jiang J., Dong Q., McCullough K., Lauterbach J., Li S., Yu M. Novel hollow fiber membrane reactor for high purity  $H_2$  generation from thermal catalytic  $NH_3$  decomposition // J. of Membrane Science. 2021. V. 629. ID119281.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119281>

55. *Cechetto V., Di Felice L., Gutierrez Martinez R., Arratibel Plazaola A., Gallucci F.* Ultra-pure hydrogen production via ammonia decomposition in a catalytic membrane reactor // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. № 49. P. 21220–21230.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.240>
56. *Freeman B.D.* Basis of Permeability/Selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 2. P. 375–380.  
<https://doi.org/10.1021/ma9814548>
57. *Signorini V., Askin A., Oldani C., Minelli M., Giacinti Baschetti M.* Study on ammonia transport and separation in Aquion® perfluoro sulfonated acid membranes // *J. of Membrane Science*. 2024. V. 697. ID122564.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122564>
58. *Yang B., Bai L., Zeng S., Luo S., Liu L., Han J., Nie Y., Zhang X., Zhang S.* NH<sub>3</sub> separation membranes with self-assembled gas highways induced by protic ionic liquids // *Chem. Engineering J.* 2021. V. 421. ID127876.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127876>
59. *Zaripov I., Davletbaeva I., Faizulina Z., Davletbaev R., Gubaidullin A., Atlaskin A., Vorotyntsev I.* Synthesis and characterization of novel nanoporous GI-POSS-Branched polymeric gas separation membranes // *Membranes*. 2020. V. 10. № 5. ID110.  
<https://doi.org/10.3390/membranes10050110>
60. *Yang B., Bai L., Li T., Deng L., Liu L., Zeng S., Han J., Zhang X.* Super selective ammonia separation through multiple-site interaction with ionic liquid-based hybrid membranes // *J. of Membrane Science*. 2021. V. 628. ID119264.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119264>
61. *Phillip W.A., Martono E., Chen L., Hillmyer M.A., Cussler E.L.* Seeking an ammonia selective membrane based on nanostructured sulfonated block copolymers // *J. of Membrane Science*. 2009. V. 337. № 1–2. P. 39–46.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.013>
62. *Modigell M., Schumacher M., Teplyakov V.V., Zhenkevich V.B.* A membrane contactor for efficient CO<sub>2</sub> removal in biohydrogen production // *Desalination*. 2008. V. 224. № 1–3. P. 186–190.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.092>
63. Udel® PSU Design Guide. URL:  
[https://www.solvay.com/sites/g/files/srpemd221/files/2018-08/Udel-PSU-Design-Guide\\_EN-v5.0\\_0.pdf](https://www.solvay.com/sites/g/files/srpemd221/files/2018-08/Udel-PSU-Design-Guide_EN-v5.0_0.pdf).
64. *Petukhov D.I., Kan A.S., Chumakov A.P., Konovalov O.V., Valeev R.G., Eliseev A.A.* MXene-based gas separation membranes with sorption type selectivity // *J. of Membrane Science*. 2021. V. 621. ID118994.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118994>
65. *Pengilley C.* Membranes for gas separation: PhD Thesis. Bath: University of Bath. 2016. 300 p.
66. *Braunisch H., Lenhart H.* Schwefelwasserstoff- und Ammoniakdurchlässigkeit von Kunststoff- und Hydratcellulose-Folien // *Kolloid-Zeitschrift*. 1961. V. 177. № 1. P. 24–29.  
<https://doi.org/10.1007/bf01521326>
67. *Tikhomirov B.P., Hopfenberg H.B., Stannett V., Williams J.L.* Permeation, Diffusion, and Solution of Gases and Water Vapor in Unplasticized Poly-(Vinylchloride) // *Die Makromolekulare Chemie*. 1968. V. 118. № 1. P. 177–188.  
<https://doi.org/10.1002/macp.1968.021180112>
68. *Hsieh P. Y.* Diffusibility and solubility of gases in ethylcellulose and nitrocellulose // *Journal of Applied Polymer Science*. 1963. V. 7. № 5. P. 1743–1756.  
<https://doi.org/10.1002/app.1963.070070515>
69. *Pez G.P., Carlin R.T., Laciak D.V., Sorenson J.C.* Method for gas separation // Patent US № 4761164A. 1988.
70. *Stern S.A., Bhide B.D.* Permeability of silicone polymers to ammonia and hydrogen sulfide // *J. of Applied Polymer Science*. 1989. V. 38. № 11. P. 2131–2147.  
<https://doi.org/10.1002/app.1989.070381114>
71. *Laciak D.V., Pez G.P., Burban P.M.* Molten salt facilitated transport membranes. Part 2. Separation of ammonia from nitrogen and hydrogen at high temperatures // *J. of Membrane Science*. 1992. V. 65. № 1–2. P. 31–38.  
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)87049-4](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)87049-4)
72. *Pez G.P., Laciak D.V.* Ammonia separation using semipermeable membranes // Patent US № 4762535A. 1988.
73. *Makhlofi C., Roizard D., Favre E.* Reverse selective NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> permeation in fluorinated polymers using membrane gas separation // *J. of Membrane Science*. 2013. V. 441. P. 63–72.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.048>
74. *Bitter J.H., Asadi Tashvigh A.* Recent advances in polybenzimidazole membranes for hydrogen purification // *Ind. & Engin. Chemistry Research*. 2022. V. 61. № 18. P. 6125–6134.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00645>
75. *Yampolskii Y.* Polymeric gas separation membranes // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 8. P. 3298–3311.  
<https://doi.org/10.1021/ma300213b>
76. *Baker R.W.* *Membrane Technology and Applications*. Paperbackshop uk import. 2012. 590 p.
77. *Ekiner O.M., Vassilatos G.* Polyaramide hollow fibers for hydrogen/methane separation — spinning and properties // *J. of Membrane Science*. 1990. V. 53. № 3. P. 259–273.  
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(90\)80018-H](https://doi.org/10.1016/0376-7388(90)80018-H)

78. Myers A.W., Stannett V., Szwarc M. The permeability of polypropylene to gases and vapors // *J. of Polymer Science.* 1959. V. 35. № 128. P. 285–288.  
<https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203512830>
79. Brubaker D.W., Kammermeyer K. Separation of Gases by Plastic Membranes—Permeation Rates and Extent of Separation // *Ind. & Engin. Chemistry.* 1954. V. 46. № 4. P. 733–739.  
<https://doi.org/10.1021/ie50532a037>
80. Michaels A.S., Bixler H.J. Flow of gases through polyethylene // *J. of Polymer Science.* 1961. V. 50. № 154. P. 413–439.  
<https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015412>
81. Robeson L.M. The upper bound revisited // *J. of Membrane Science.* 2008. V. 320. № 1–2. P. 390–400.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>
82. Yampolskii Yu., Belov N., Alentiev A. Perfluorinated polymers as materials of membranes for gas and vapor separation // *J. of Membrane Science.* 2020. V. 598. ID117779.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117779>
83. Makhlofi C., Belaissaoui B., Roizard D., Favre E. Interest of poly[bis(trifluoroethoxy)phosphazene] membranes for ammonia recovery—potential application in haber process // *Procedia Engineering.* 2012. V. 44. P. 143–146.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.338>
84. Kulprathipanja S. Mixed matrix membrane development // *Membrane Technology.* 2002. V. 2002. № 4. P. 9–12.  
[https://doi.org/10.1016/S0958-2118\(02\)80132-X](https://doi.org/10.1016/S0958-2118(02)80132-X)
85. Robb W.L. Thin silicone membranes—their permeation properties and some applications // *Annals of the New-York Academy of Sciences.* 1968. V. 146. № 1. P. 119–137.  
<https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1968.tb20277.x>
86. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. Structure-permeability relationships in silicone polymers // *J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* 1987. V. 25. № 6. P. 1263–1298.  
<https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250607>
87. Pan C.Y., Hadfield E.M. Permeation process for separating ammonia from a gas mixture // Patent US № 47938291988.
88. Vorotyntsev I.V., Drozdov P.N., Karyakin N.V. Ammonia permeability of a cellulose acetate membrane // *Inorganic Materials.* 2006. V. 42. № 3. P. 231–235.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168506030034>
89. Raza A., Farrukh S., Hussain A. Synthesis, Characterization and NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> gas permeation study of nanocomposite membranes // *J. of Polymers and the Environment.* 2017. V. 25. № 1. P. 46–55.  
<https://doi.org/10.1007/s10924-016-0783-6>
90. Waack R., Alex N.H., Frisch H.L., Stannett V., Szwarc M. Permeability of polymer films to gases and vapors // *Ind. & Engin. Chemistry.* 1955. V. 47. № 12. P. 2524–2527.  
<https://doi.org/10.1021/ie50552a045>
91. Browall W.R. Ultrathin polyetherimide membrane and gas separation process // Patent US № 41565971979
92. Tricoli V., Cussler E. L. Ammonia selective hollow fibers // *J. of Membrane Science.* 1995. V. 104. № 1–2. P. 19–26.  
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00208-G](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00208-G)
93. Bhowm A., Cussler E. L. Mechanism for selective ammonia transport through poly(vinylammonium thiocyanate) membranes // *J. of Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 3. P. 742–749.  
<https://doi.org/10.1021/ja00003a002>
94. Wakimoto K., Yan W.-W., Moriyama N., Nagasawa H., Kanezashi M., Tsuru T. Ammonia permeation of fluorinated sulfonic acid polymer/ceramic composite membranes // *J. of Membrane Science.* 2022. V. 658. ID120718.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120718>
95. Bikson B., Nelson J.K., Perrin J.E. Process for recovery of ammonia from an ammonia-containing gas mixtures.1991. Patent № US5009678A.
96. He Y., Cussler E. L. Ammonia permeabilities of perfluorosulfonic membranes in various ionic forms // *J. of Membrane Science.* 1992. V. 68. № 1–2. P. 43–52.  
[https://doi.org/10.1016/0376-7388\(92\)80148-D](https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80148-D)
97. Timashev S.F., Vorobiev A.V., Kirichenko V.I., Popkov Yu.M., Volkov V.I., Shifrina R.R., Lyapunov A.Ya., Bondarenko A.G., Bobrova L.P. Specifics of highly selective ammonia transport through gas-separating membranes based on perfluorinated copolymer in the form of hollow fibers // *J. of Membrane Science.* 1991. V. 59. № 2. P. 117–131.  
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81178-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81178-3)
98. Ansaloni L., Dai Z., Ryan J.J., Mineart K.P., Yu Q., Saud K.T., Hägg M., Spontak R.J., Deng L. Solvent-templated block ionomers for base- and acid-gas separations: effect of humidity on ammonia and carbon dioxide permeation // *Adv. Materials Interfaces.* 2017. V. 4. № 22. ID1700854.  
<https://doi.org/10.1002/admi.201700854>
99. Laciak D.V., Pez G.P. Ammonia separation using ion exchange polymeric membranes and sorbents // Patent US № 4758250A. 1988.
100. Laciak D.V., Quinn R., Pez G.P., Appleby J.B., Puri P.S. Selective permeation of ammonia and carbon dioxide by novel membranes // *Separation Science and Technology.* 1990. V. 25. № 13–15. P. 1295–1305.  
<https://doi.org/10.1080/01496399008050392>
101. Camus O., Perera S., Crittenden B., Van Delft Y.C., Meyer D.F., P.A.C. Pex P., Kumakiri I., Miachon S., Dalmon J., Tennison S., Chanaud P., Groensmit E.,

- Nobel W.* Ceramic membranes for ammonia recovery // AIChE J. 2006. V. 52. № 6. P. 2055–2065.  
<https://doi.org/10.1002/aic.10800>
102. *Duan X., Kim D., Narasimharao K., Al-Thabaiti S., Tsapatsis M.* High-performance ammonia-selective MFI nanosheet membranes // Chem. Communications. 2021. V. 57. № 5. P. 580–582.  
<https://doi.org/10.1039/D0CC07217F>
103. *Padinjarekutt S., Li H., Ren S., Ramesh P., Zhou F., Li S., Belfort G., Yu M.*  $\text{Na}^+$ -gated nanochannel membrane for highly selective ammonia ( $\text{NH}_3$ ) separation in the Haber–Bosch process // Chem. Engineering J. 2023. V. 454. ID139998.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139998>
104. *Wei Q., Lucero J.M., Crawford J.M., Way J.D., Woloden C.A., Carreon M.A.* Ammonia separation from  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$  over LTA zeolitic imidazolate framework membranes // J. of Membrane Science. 2021. V. 623. ID119078.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119078>
105. *Kanezashi M., Yamamoto A., Yoshioka T., Tsuru T.* Characteristics of ammonia permeation through porous silica membranes // AIChE J. 2010. V. 56. № 5. P. 1204–1212.  
<https://doi.org/10.1002/aic.12059>
106. *Fotou G.P., Lin Y.S., Pratsinis S.E.* Hydrothermal stability of pure and modified microporous silica membranes // J. of Materials Science. 1995. V. 30. № 11. P. 2803–2808.  
<https://doi.org/10.1007/BF00349647>
107. *Adejumo M., Oleksy L., Liguori S.* Innovative  $\text{NH}_3$  separation over immobilized molten salt membrane at high temperatures // Chemi. Engineering J. 2024. V. 479. ID147434.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147434>
108. *Komkova M.A., Sadilov I.S., Brotsman V.A., Petukhov D.I., Eliseev A.A.* Facilitated transport of ammonia in ultra-thin Prussian Blue membranes with potential-tuned selectivity // J. of Membrane Science. 2021. V. 639. ID119714.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119714>
109. *Yáñez M., Ortiz A., Gorri D., Ortiz I.* Comparative performance of commercial polymeric membranes in the recovery of industrial hydrogen waste gas streams // Int. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 33. P. 17507–17521.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.026>
110. *Sidhikku Kandath Valappil R., Ghasem N., Al-Marzouqi M.* Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review // J. of Ind. and Engin. Chemistry. 2021. V. 98. P. 103–129.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.030>
111. *Новицкий Э.Г., Черняков И.Е., Гдалин С.И.* Способ получения аммиака // Патент РФ № 7841541978.
112. *Fernández-Castro P., Ortiz A., Gorri D.* Exploring the potential application of Matrimid® and ZIFs-based membranes for hydrogen recovery: a review // Polymers. 2021. V. 13. № 8. ID1292.  
<https://doi.org/10.3390/polym13081292>
113. *Galizia M., Bye K.P.* Advances in organic solvent nanofiltration rely on physical chemistry and polymer chemistry // Frontiers in Chemistry. 2018. V. 6. ID511.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00511>
114. *Shalygin M.G., Abramov S.M., Netrusov A.I., Teplyakov V.V.* Membrane recovery of hydrogen from gaseous mixtures of biogenic and technogenic origin // Int. J. of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 8. P. 3438–3451.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.078>
115. *Shao L., Chung T., Goh S., Pramoda K.* Polyimide modification by a linear aliphatic diamine to enhance transport performance and plasticization resistance // J. of Membrane Science. 2005. ID S0376738805001432.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.02.030>
116. *Zhang C., Cao B., Li P.* Thermal oxidative crosslinking of phenolphthalein-based cardo polyimides with enhanced gas permeability and selectivity // J. of Membrane Science. 2018. V. 546. P. 90–99.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.10.015>
117. *Matsui S., Nakagawa T.* Effect of ultraviolet light irradiation on gas permeability in polyimide membranes. II. Irradiation of membranes with high-pressure mercury lamp // J. of Applied Polymer Science. 1998. V. 67. № 1. P. 49–60.  
[https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19980103\)67:1<49::aid-app6>3.0.co;2-0](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19980103)67:1<49::aid-app6>3.0.co;2-0)
118. *Zhang M., Deng L., Xiang D., Cao B., Hosseini S.S., Li P.* Approaches to suppress  $\text{CO}_2$ -Induced plasticization of polyimide membranes in gas separation applications // Processes. 2019. V. 7. № 1. ID51.  
<https://doi.org/10.3390/pr7010051>
119. *Sanaeepur H., Ebadi Amooghin A., Bandehali S., Moghadassi A., Matsuura T., Van der Bruggen B.* Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering // Progress in Polymer Science. 2019. V. 91. P. 80–125.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.02.001>
120. *Plaza-Lozano D., Comesáñ-Gándara B., de la Viuda M., Seong J.G., Palacio L., Prádanos P., de la Campa J.G., Cuadrado P., Lee Y.M., Hernández A., Alvarez C., Lozano A.E.* New aromatic polyamides and polyimides having an adamantane bulky group // Materials Today Communications. 2015. V. 5. P. 23–31.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2015.10.001>

121. *Bandyopadhyay P., Banerjee S.* Spiro[fluorene-9,9'-xanthene] containing fluorinated poly(ether amide)s: Synthesis, characterization and gas transport properties // European Polymer J. 2015. V. 69. P. 140–155.  
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.06.001>
122. *Luo S., Wiegand J.R., Kazanowska B., Doherty C.M., Konstas K., Hill A.J., Guo R.* Finely tuning the free volume architecture in iptycene-containing polyimides for highly selective and fast hydrogen transport // Macromolecules. 2016. V. 49. № 9. P. 3395–3405.  
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00485>
123. *Bisoi S., Mandal A.K., Singh A., Padmanabhan V., Banerjee S.* Soluble, optically transparent polyamides with a phosphaphenanthrene skeleton: synthesis, characterization, gas permeation and molecular dynamics simulations // Polymer Chemistry. 2017. V. 8. № 29. P. 4220–4232.  
<https://doi.org/10.1039/C7PY00687J>
124. *Chatterjee R., Bisoi S., Kumar A.G., Padmanabhan V., Banerjee S.* Polyimides Containing phosphaphenanthrene skeleton: gas-transport properties and molecular dynamics simulations // ACS Omega. 2018. V. 3.№ 10. P. 13510–13523.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01364>

УДК 544.478.01:544.478.02: 544.43:544.47

## КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОРНО-ВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ (ОБЗОР)

© 2024 г. В. А. Остроумова<sup>1,\*</sup>, А. Л. Максимов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva РАН,  
Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: ostroumova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 26 октября 2024 г.

После доработки 16 декабря 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

В обзоре проведен анализ реакции карбонилирования диметилового эфира (ДМЭ) с использованием катализаторов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты и ее солей. Методом <sup>13</sup>C MAS ЯМР проанализированы и сравнены механизм и кинетика карбонилирования ДМЭ на образцах  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Pt/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ . В гетерогенном карбонилировании ДМЭ рассмотрены катализаторы, представляющие собой цезиевые соли фосфорно-вольфрамовой кислоты, а также ее родиевые и иридиевые соли, нанесенные на алюмосиликатные и силикатные носители.

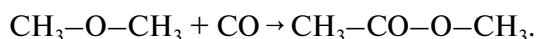
**Ключевые слова:** карбонилирование, диметиловый эфир, фосфорно-вольфрамовая кислота, гетерополикислота, механизм реакции

**DOI:** 10.31857/S0028242124060041, **EDN:** MFJBIO

Карбонилирование метанола — один из основных промышленных методов получения уксусной кислоты, которая используется в синтезе винилацетата и поливинилацетата, а также применяется в пищевой промышленности для получения крупнотоннажных растворителей — этилацетата, бутилацетата и т.д. Более чем 50% производимой в мире уксусной кислоты получают карбонилированием метанола по процессу Monsanto, разработанному в начале 70-х гг. XX в. с использованием гомогенных карбонильных комплексов Rh, промотированных метилйодидом [1–5]. Процесс проводят в достаточно жестких условиях (423–473 К, 2.5–4.5 МПа). Он является высокоселективным, конверсия метанола составляет более 99%) [6, 7]. С экономической точки зрения целесообразнее проводить карбонилирование ДМЭ, поскольку его получение из синтез-газа является более эффектив-

ным [8]. Схожий процесс карбонилирования метилацетата с получением уксусного ангидрида был запатентован компанией Halcon в 1973 г. (жидкофазное карбонилирование при температурах 433–463 К и давлениях монооксида углерода 2–5 МПа) [9].

Безгалогеновое карбонилирование ДМЭ до метилацетата протекает согласно схеме:



Основные побочные продукты — уксусная кислота и метиловый спирт [10].

Разработка безгалогеновых гетерогенных катализических систем, способных катализировать карбонилирование метанола или ДМЭ с высокими селективностью и выходом, более

предпочтительна по сравнению с галоген-промотированными системами. Действительно, наличие иодида в катализической среде оказывает коррозионное влияние на реактор, а также отравляет многие типы катализаторов и таким образом может ограничить дальнейшее превращение продукта карбонилирования. Кроме этого, существуют определенные трудности в отделении продуктов и катализатора [11]. Недавно было показано, что безгалогеновое карбонилирование метанола и ДМЭ может быть реализовано в присутствии кислых форм цеолитов (H-MOR, H-BEA, H-ZSM-5, H-Y) [12–15], твердой фосфорно-вольфрамовой кислоты  $H_3PW_{12}O_{40}$  (гетерополикислоты, далее ГПК) и ее цезиевых солей,  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$  [10, 11, 16]. Кроме этого, известно об использовании в качестве катализаторов карбонилирования ДМЭ родиевых и иридевых солей фосфорно-вольфрамовой кислоты, нанесенных на различные типы носителей (оксид кремния, мезопористые силикаты) [15]. Такие катализитические системы обладают хорошей селективностью, но относительно низкой активностью [10]. Благодаря большой площади поверхности ( $40\text{--}150\text{ m}^2/\text{г}$ ) и высокой кислотности [16–19] промотированые родием цезиевые соли фосфорно-вольфрамовой кислоты состава  $Cs_2.0\text{--}Cs_2.5$  являются новыми и эффективными твердыми катализаторами безгалогенового карбонилирования ДМЭ [10, 15]. Основной особенностью здесь является то, что ДМЭ может быть превращен с высокой селективностью по продукту (более 95%) при атмосферном давлении и температуре 498 К без использования галогенового промотора. К сожалению, конверсия ДМЭ при этом остается относительно невысокой [20].

Также известно об использовании в процессе карбонилирования ДМЭ в качестве катализаторов суперкислот, например  $BF_3\text{--}HF$ ,  $SO_4/ZrO_2$ ,  $WO_x/ZrO_2$  [21]. Суперкислотные системы эффективны в жестких условиях (при температурах выше 503 К и давлении 19 МПа). В таком случае конверсия ДМЭ достигает 99% и уксусная кислота является единственным продуктом после 6 ч эксперимента [19]. Тем не менее дизайн гетерогенных катализаторов для реакции безгалогенового карбонилирования остается до сих пор острой проблемой.

В данном обзоре представлен анализ реакции карбонилирования ДМЭ монооксидом углерода с использованием катализаторов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты и ее солей.

### Строение фосфорно-вольфрамовой кислоты

Фосфорно-вольфрамовая кислота,  $H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$ , обладает наибольшей кислотностью по сравнению с другими гетерополикислотами (ГПК) структуры Коха [22–24]. Безводная ГПК является суперкислотой, ее сила, измеряемая индикатором Гамметта ( $pK_a$ ), составляет менее  $-13.16$  [25, 26].

Первичная структура ГПК устойчива, в ней центральный атом Р окружен 12 октаэдрами металл-кислород ( $WO_6$ ) [27]. Анион ГПК несет отрицательный заряд  $3^-$ , который создается гидроксильными группами, расположенными на поверхности структуры. В структуре молекулы ГПК имеется четыре типа атомов кислорода: 4 центральных атома кислорода ( $O_a$ ), 12 атомов кислорода, соединяющих между собой два атома вольфрама, связанных в свою очередь с центральным атомом кислорода ( $O_c$  с общим ребром), 12 атомов кислорода, соединяющих между собой атомы вольфрама, не связанные с центральным атомом кислорода ( $O_b$ ), и 12 терминальных атомов кислорода ( $O_d$ ), связанных с одним атомом вольфрама (рис. 1).

Молекулы Кеггина могут кристаллизоваться вместе с молекулами воды, образуя вторичную структуру. Наиболее стабильная вторичная

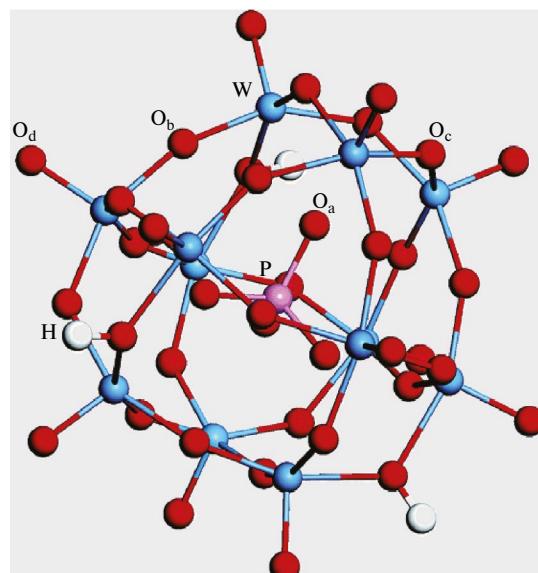


Рис. 1. Структура Кеггина  $H_3PW_{12}O_{40}$  (три типа внешних атомов кислорода:  $O_b$ ,  $O_c$ ,  $O_d$  в структуре молекулы,  $O_a$  — центральный атом кислорода) (по [28]).

структура в условиях окружающей среды содержит 6 молекул воды на одну молекулу кислоты [29, 30], где полианионы ГПК соединены анионами воды вдоль кубических граней в узлах объемноцентрированной кубической (*bcc*) решетки [31]. Молекулы кристаллизационной воды десорбируются при нагревании, однако структура Кеггина сохраняется при температурах менее 573 К. На промежуточной стадии гидратации кислые протоны находятся в гидратированном либо негидратированном виде [28].

### Механизм гетерогенного карбонилирования ДМЭmonoоксидом углерода на фосфорно-вольфрамовой кислоте и ее солях

Для гетерогенной реакции карбонилирования ДМЭ [7, 12–15, 31–37] был предложен механизм Коха [25] (рис. 2), который предполагает захват алкилкарбенийиона, образующего из ДМЭ monoоксидом углерода с образованием ацилийкатаиона. Далее ацилийкатаион взаимодействует со второй молекулой простого эфира (или воды) с образованием сложного эфира (или уксусной кислоты) [26, 38]. Кроме этого, карбений- и ацилийкатаионы могут существовать на твердокислотном катализаторе в связанном состоянии в виде поверхностных алcoxи- и ацетатных групп соответственно. Механизм карбонилирования ДМЭ на твердой ГПК,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , был доказан методом твердотельного ЯМР [16].

Следует упомянуть о негативном воздействии образующейся в ходе реакции воды, обладающей выщелачивающим действием по отношению к растворимой в ней ГПК [6].

Скорость-определяющей стадией в реакции карбонилирования ДМЭ по механизму Коха является образование метоксигрупп на поверхности твердокислотного катализатора. В ряде работ Лузгина М. В., Казанцева М. С. и др. [16, 37] был изучен механизм реакции карбонилирования ДМЭ на твердокислотных катализаторах на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты с использованием метода твердотельного ЯМР. Изучение механизма твердофазного карбонилирования ДМЭ CO на фосфорно-вольфрамовой кислоте и ее солях позволило изучить роль катионов щелочного и благородного металлов.

Цезиевые соли фосфорно-вольфрамовой кислоты, промотированные металлом (Rh, Pt, Ag, Ir), готовят добавлением стехиометрических количеств водного раствора нитрата цезия к смеси раствора  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и соли соответствующего металла в необходимой пропорции. Конечная суспензия интенсивно перемешивается в течение суток и выпаривается (при 353–373 К) до твердого состояния [16, 37].

На рис. 3 представлены  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР-спектры, записанные для ДМЭ с  $^{13}\text{C}$  в обеих ме-

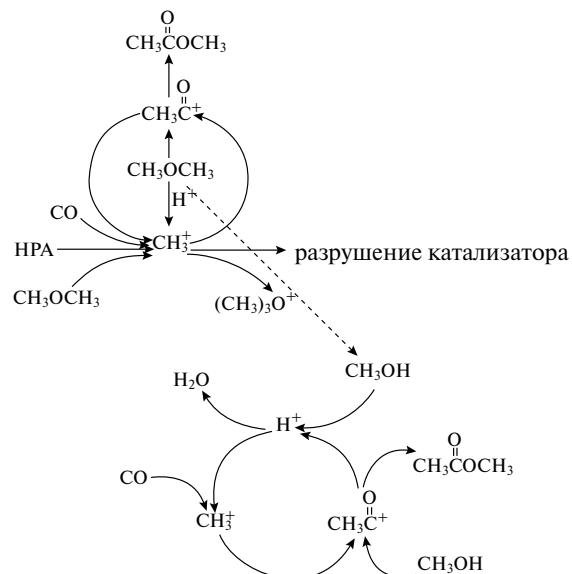
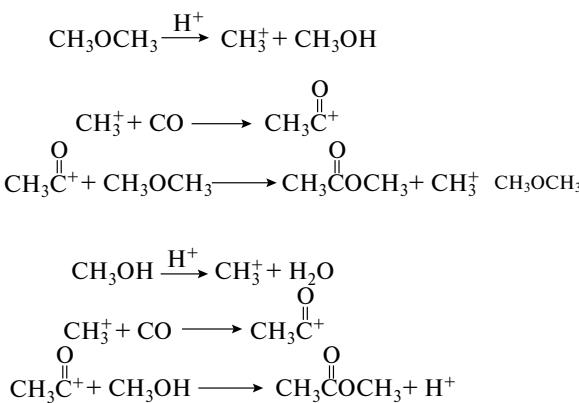


Рис. 2. Получение метилацетата из диметилового эфира по механизму Коха (по [6]).

тильных группах, адсорбированных на твердых  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{M/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  (где  $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ag}, \text{Pt}$ ). Непрореагировавшему ДМЭ соответствуют два сдвиги: сдвиг при 64(63) м.д. и сдвиг при 67 м.д., определяемый в виде левого плеча по отношению к более интенсивному сдвигу при 64(63) м.д. (рис. 3). Эти два сдвига соответствуют ДМЭ, адсорбированному на бренстедовских кислотных центрах, образованных на терминальных и мостиковых атомах кислорода структуры Кеггина соответственно [25, 26, 28, 39].

Для ГПК, ее немодифицированной и модифицированных солей при комнатной температуре в спектрах наблюдается сдвиг при 80 м.д. (рис. 3). Такой сигнал характерен для катиона триметилоксония в суперкислых средах [40, 41] и адсорбированному на цеолитах [40, 42]. Таким образом, при комнатной температуре ДМЭ частично превращается в ион триметилоксония. Поскольку такая ситуация схожа для всех типов рассмотренных катализаторов, то следует заключить, что бренстедовские кислотные группы  $-\text{OH}$  ответственны за образование катиона триметилоксония.

Согласно стехиометрии реакции, также при превращении ДМЭ в катион триметилоксония должен образовываться либо метанол, либо метоксигруппа, связанная с поверхностью катализатора. Сдвиг при 53–55 м.д., соответствующий метанолу, адсорбированному на поверхности катализатора [16, 26], в спектрах образцов не обнаруживается (рис. 3). Это связано с тем, что обра-

зующийся из ДМЭ метанол сразу же подвергается дегидратации, давая дополнительное количество поверхностных метоксигрупп. Метоксигруппа, связанная с поверхностью структуры ГПК, характеризуется сдвигом при 59 м.д. [16, 26], однако этот сдвиг глушился интенсивным сдвигом при 64(63) м.д. Действительно, нагрев образцов до температур более 373 К приводит к появлению в спектрах сдвигов при 59 м.д. от метоксигруппы и при 80 м.д. от иона триметилоксония (рис. 3б, в, д, е).

Следует отметить изменение интенсивностей сдвигов в спектрах образцов  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  при увеличении температуры обработки катализаторов ДМЭ (до 423 К — температуры реакции карбонилирования). В данном случае увеличивается интенсивность сдвига от поверхностной метоксигруппы, а интенсивность сдвига катиона триметилоксония снижается (рис. 3б, в). Обращает на себя внимание увеличение интенсивности сигнала при 76 м.д., наблюдаемого в спектрах цезиевых солей ГПК, немодифицированной и модифицированной родием (рис. 3в). В спектре образца  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  такой сдвиг отсутствует (рис. 3в) [37]. Очевидно, что появление данного сдвига происходит за счет наличия катионов цезия [41]: в данном случае метоксигруппа включает терминальный кислород структуры Кеггина, образующий связь с катионом цезия. В спектрах образцов  $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{Pt/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  сдвиг при 76 м.д. также присутствует, однако его интенсивность ниже (рис. 3д, е).

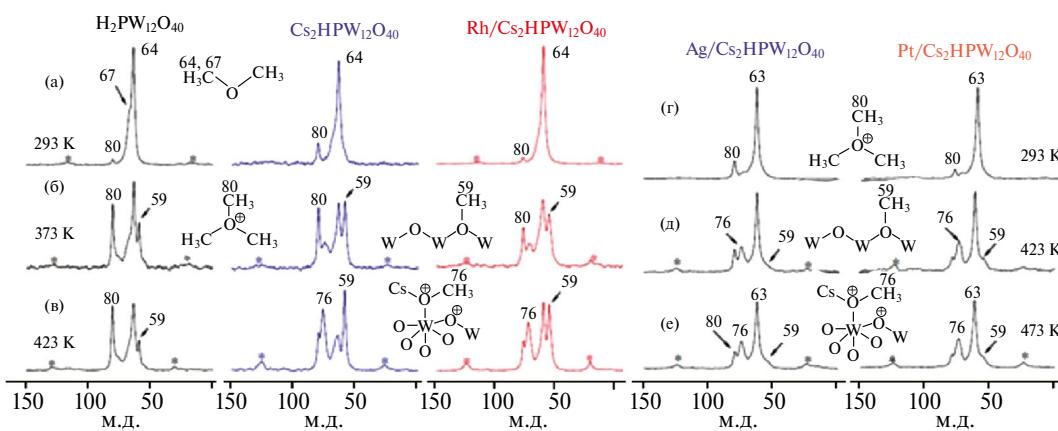


Рис. 3. CP/MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры комплексов, образующихся при адсорбции ДМЭ на  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  при: а) 293 К, 30 мин; б) 373 К, 30 мин; в) 423 К, 30 мин); а также на  $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{Pt/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  при: г) 293 К; д) 423 К; е) 473 К). Скорость вращения составила 5.0 кГц. Звездочки (\*) обозначают боковые полосы вращения (по [37, 38]).

Следует подчеркнуть, что промотирование Cs-соли  $H_3PW_{12}O_{40}$  родием не оказывает какого-либо влияния на адсорбцию ДМЭ на поверхности ГПК. В СР/MAS ЯМР  $^{13}C$  спектре не наблюдается сдвигов в области 1—6 м.д., типичных для групп Rh—CH<sub>3</sub> [42, 43]. Активация связи C—O в ДМЭ на бренстедовских кислотных центрах  $H_3PW_{12}O_{40}$  и ее солей приводит к образованию поверхностной метоксигруппы, связанной с поверхностью ГПК.

Адсорбция ДМЭ на Ag- и Pt-содержащих ГПК происходит схожим образом [37, 38, 44]. Однако следует отметить, что концентрация метоксигрупп для образцов Ag- и Pt/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  более низкая по сравнению с их концентрацией для катализатора Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  даже при самой высокой температуре реакции, что оказывает существенное влияние на эффективность реакции карбонилирования [38].

На рис. 4 представлены СР/MAS ЯМР  $^{13}C$  спектры, записанные для  $^{13}CO$ , адсорбированном на катализаторах M/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  (M = Rh, Pt, Ag) при 293—423 К. В спектре образца Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ , снятого при комнатной температуре, присутствуют сдвиги при 175 м.д. и 184 м.д. от газообразного  $^{13}CO$  [16]. Сдвиг в области 169—180 м.д. характерен для линейных родиевых карбонильных комплексов Rh—CO, для родиевых комплексов в растворах [42, 43, 45] и рода, нанесенного на оксид алюминия, кремния и цеолиты [46—53]. Моноксид углерода, адсорбируясь на металле при комнатной температуре, образует на поверхности катализатора мультикарбонильные родиевые комплексы Rh(CO)<sub>n</sub> ( $n = 2, 3$ ) [48, 49, 52].

При нагревании катализатора до 423 К сдвиг от свободного CO не наблюдается в спектрах. Однако при 423 К моноксид углерода на поверхности образца Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  представлен в виде монокарбонила Rh—CO [48, 49, 52]. Полное разложение Rh-кластеров в мономерные Rh-комpleksы происходит при 300 К [38]. Сдвиг низкой интенсивности при 126 м.д. соответствует диоксиду углерода. CO<sub>2</sub> образуется в результате окисления CO остаточными комплексами Rh(III). Таким образом, адсорбция моноксида углерода на Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  приводит к образованию мультикарбонильных родиевых комплексов, которые при более высокой температуре превращаются в монокарбонильные.

В спектре образца Ag/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  сдвиг при 178 м.д. также наблюдается при комнатной температуре (рис. 4в). Схожие сигналы были обнаружены для Ag-карбонильных комплексов в растворе [54, 55].

При адсорбции моноксида углерода на поверхности образца Pt/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  при комнатной температуре образуются поверхностные Pt-карбонильные комплексы, для которых сдвиг характерен при 188 м.д. [56] (рис. 4б). Нагревание образцов до 373—473 К не вызывает каких-либо изменений в спектрах Ag- и Pt-карбонилов. Для образцов Ag/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  и Pt/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  в условиях одинаковых концентраций металла и адсорбированного CO при комнатной температуре приблизительно 60% CO превращается в комплекс металл—карбонил. В то же время на образце Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$  происходит почти количественное превращение CO в комплексы Rh—CO [37]. Поверхностные комплексы Ag—CO и Pt—CO существуют только в атмосфере моноксида углерода, вакуумирование образцов приводит к полному исчезновению сдвигов в спектрах [37]. Для образцов Rh- и Pt-ГПК, активированных в токе водорода, характерно нуль-валентное состояние металла [57]. Химический сдвиг Rh—CO 175 м.д. типичен для Rh(I) карбонильных комплексов [42, 45—48, 58], что указывает на превращение Rh(0)- в Rh(I)-карбонильные комплексы [59—62]. Сдвиг 188 м.д. для комплексов Pt—CO указывает на наличие металла в виде высоко-

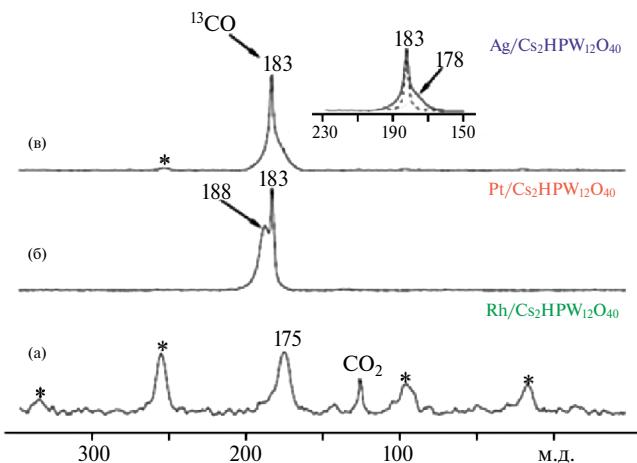


Рис. 4. СР/MAS ЯМР  $^{13}C$  спектры частиц, образованных  $^{13}CO$  при 293—423 К на поверхности: а) Rh/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ ; б) Pt/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ , в) Ag/ $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ . Скорость вращения магнитного поля составила 8.0 кГц; звездочки (\*) обозначают боковые полосы вращения (по [38]).

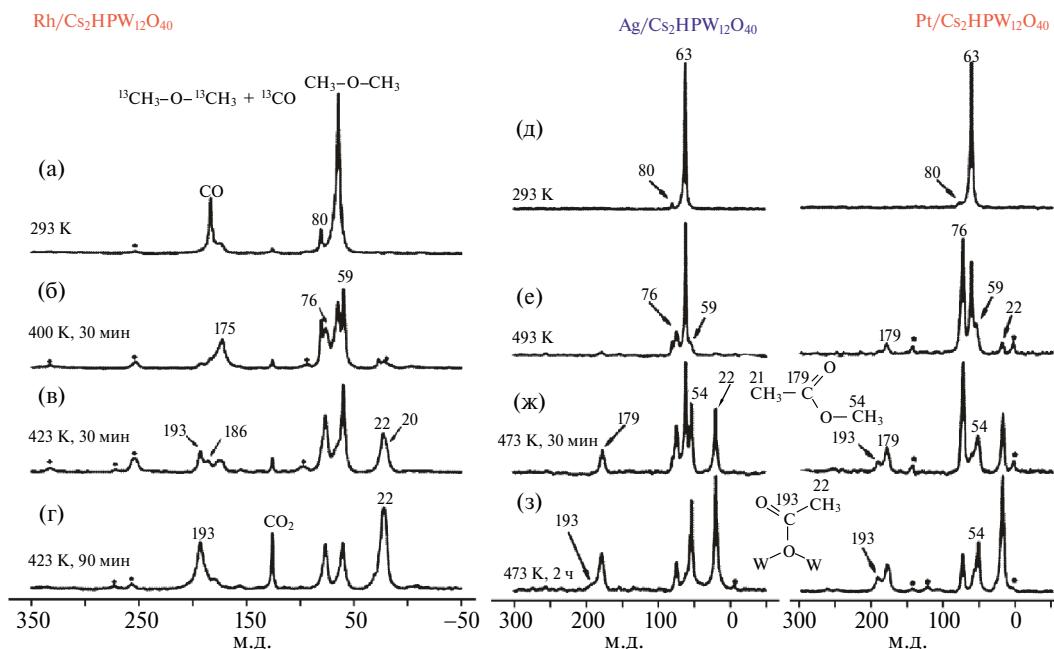
дисперсных комплексов Pt(0) [56]. Для образца Ag/ГПК в  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектрах Ag представлен в виде комплексов Ag(I) [54, 55].

Реакция карбонилирования ДМЭ была исследована методом  $^{13}\text{C}$  MAS ЯМР на образцах Rh/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ , Pt/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  и Ag/ $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  (рис. 5).

Для образца Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> при температурах менее 400 К CO и DMЭ превращаются в Rh-карбонилы и метоксигруппы соответственно (рис. 5а). При комнатной температуре сдвиг при 64 м.д. соответствует непрореагировавшему DMЭ, при 174 м.д. — родиевому карбонилу; кроме этого, образуется небольшое количество иона trimетилоксония. Нагрев образца до 423 К в течение 30 мин приводит к практически полному поглощению DMЭ и уменьшению интенсивности сдвига от Rh-карбонилов (рис. 5в). Вместо DMЭ наиболее интенсивный сдвиг при 59 м.д. от поверхностной метоксигруппы представлен в алифатической области спектра, а также сдвиг от метоксида и катиона цезия, связанного с атомом кислорода (76 м.д., рис. 5в). Сдвиги при 22 и 193 м.д. соответствуют продуктам карбонилирования — метильной и карбоксильной от аце-

тата группам соответственно. Кроме этого, образуется незначительное количество уксусной кислоты (186 м.д. ( $-COOH$ ) и 20 м.д. ( $CH_3$ -групп) [16, 63]) из ацетата и воды [38].

На образцах Ag/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и Pt/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> реакция не протекает до 423 К, небольшая конверсия имеет место быть на платиновом катализаторе (рис. 5e). Реакция начинает протекать при 423 К, и метилацетат является единственным продуктом, идентифицируемым типичными сдвигами при 22 (CH<sub>3</sub>), 54 (CH<sub>3</sub>-O) и 179 м.д. (C=O) [39, 62]. Сдвиги низкой интенсивности при 193 и 22 м.д. указывают на образование ацетата, связанного с поверхностью катализатора (ацетат Кеггина) [65]. Ацетат образуется за счет внедрения CO в связь O-CH<sub>3</sub> поверхностью метоксидной группы. Для образца Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> наблюдается непосредственное превращение карбонил-родия во фрагмент >C=O ацетата, поэтому свободный CO в газовой фазе отсутствует. На Ag- и Pt-содержащем катализаторе комплексы карбонил-металл находятся в равновесии с газообразным монооксидом углерода. Таким образом, ацетат Кеггина может образоваться либо из фрагмента карбонил-металл или непосредственно из газообразного



**Рис. 5.** СР/MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектры продуктов, полученных при взаимодействии ДМЭ- $^{13}\text{C}$  с  $^{13}\text{CO}$  на Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>; *а*) при комнатной температуре; *б*) при 400 К в течение 30 мин, *в*) при 423 К в течение 30 мин, *г*) при 423 К в течение 90 мин; и на Ag/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и Pt/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> при *д*) 293 К, *е*) 423 К в течение 60 мин, *ж*) 473 К в течение 30 мин, *з*) 473 К в течение 2 ч. Звездочки обозначают боковые полосы вращения (по [37, 38]).

CO, что характерно для Ag/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и Pt/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (рис. 5ж, з).

Метилацетат образуется из ацетата Кеггина в реакции с молекулой ДМЭ. При использовании Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ацетат Кеггина является основным продуктом карбонилирования ДМЭ, что является следствием низкой концентрации непрореагировавшего эфира. На образце Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> метилацетат образуется только при адсорбции дополнительного количества ДМЭ [38]. Карбонилирование ДМЭ на Ag/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и Pt/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> происходит при более высокой температуре, чем при использовании катализатора Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [38].

В отличие от Rh-промотированного катализатора для немодифицированного Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> образование продукта карбонилирования не происходит вплоть до 473 К (рис. 6а, б). При 473 К в CP/MAS ЯМР <sup>13</sup>C-спектре обнаружен поверхностный ацетат (рис. 6в). Конверсия в ацетат на образце Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> при 473 К (60 мин) менее выражена по сравнению с Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> при 423 К (30 мин) (рис. 5в и 6в), в то же время сигналы от любых поверхностных CO не наблюдаются (рис. 6в). Таким образом, эффект промотирования родием очевиден и состоит в существенном снижении температуры, требуемой для протекания реакции. Этот эффект объясняется способностью родия образовывать Rh-карбонилы и таким образом обеспечивать доставкуmonoоксида углерода к центрам активации ДМЭ на поверхности ГПК, что способствует взаимодействию между поверхностными интермедиатами.

Взаимодействие метоксигрупп с карбонилами родия происходит при температуре более 423 К, в то время как образование поверхностных ацетатов с ДМЭ наблюдается при температурах 293–423 К. Таким образом, внедрение CO в связь C—O метоксида является скорость-определяющей стадией реакции карбонилирования. По сравнению с галоген-промотированным катализатором образцы M/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> проявляют себя как бифункциональные катализаторы. Активация связи C—O ДМЭ происходит на сильных бренстедовских кислотных центрах ГПК с формированием поверхностной метоксигруппы, а химическая адсорбция monoоксида углерода приводит к образованию родиевых карбонильных комплексов. Родиевые комплексы не участвуют в активации ДМЭ. Роль родия в каталитической системе состоит в улавливании monoоксида углерода из га-

зовой фазы и переносе CO к центру активации ДМЭ — кислой OH-группе ГПК. Наоборот, решетка Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> способна локализовать эти два различных активных центра в непосредственной близости, т.е. на двух соседних атомах кислорода — терминальном и мостиковом, таким образом содействуя взаимодействию между интермедиатами — Rh-карбонилом и метоксигруппой [37].

### Кинетика гетерогенного карбонилирования ДМЭ monoоксидом углерода на фосфорно-вольфрамовой кислоте и ее солях

Для исследования кинетики реакции карбонилирования ДМЭ использовали метод <sup>1</sup>H MAS ЯМР [38, 66]. На рис. 7 представлены <sup>1</sup>H MAS ЯМР-спектры ДМЭ, взаимодействующего с CO на H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и Ag/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> как функцию времени реакции (рис. 7).

Сдвиги при 4.6 и 4.0 м.д., интенсивность которых снижается с течением времени, соответствуют группам CH<sub>3</sub>—O [41, 67–69]. Сдвиг при 4.0 м.д. соответствует адсорбированному ДМЭ, широкий сигнал, центрированный при 4.6 м.д., — смеси метоксигруппы, протонирован-

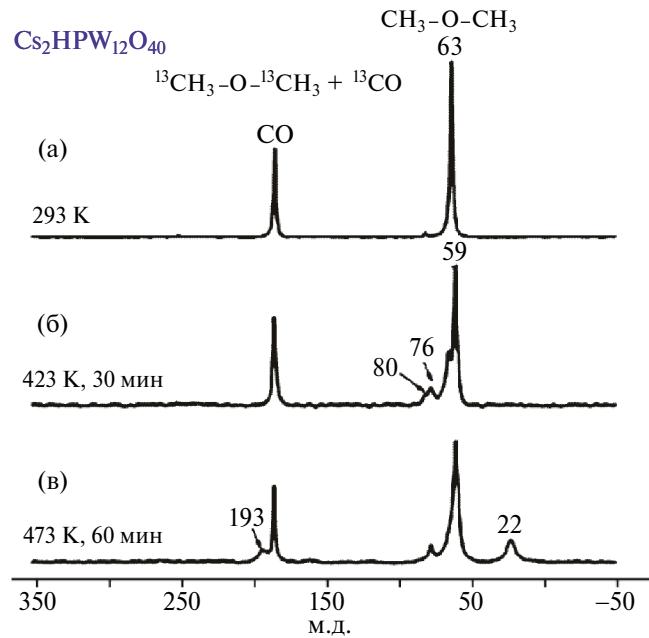


Рис. 6. CP/MAS ЯМР <sup>13</sup>C спектры продуктов карбонилирования ДМЭ-<sup>13</sup>C <sup>13</sup>CO на Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: а) при комнатной температуре; б) при 423 К в течение 30 мин, в) при 473 К в течение 60 мин.

ного эфира и катиона триметилоксония [41, 67, 68]. Сдвиги при 2.9 и 2.5 м.д., интенсивность которых возрастает со временем, относятся к метильным группам ацетата Кеггина и уксусной кислоте соответственно [69]. Сдвиг, соответствующий образованию уксусной кислоты, достигает максимального значения через 1 ч после начала реакции, далее его интенсивность практически не изменяется, в то время как интенсивность сигнала от ацетата Кеггина существенно возрастает с течением времени. Образование уксусной кислоты происходит в результате взаимодействия воды с ацетатом Кеггина до полного ее исчезновения [66]. Сдвиг при 8.8 м.д. описывает кислые гидроксильные группы ГПК [70–73], связанные через водород с соседними анионами Кеггина [74]. Данный сдвиг типичен и для других твердых ГПК [73, 74].

В спектре образца  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ , помимо сдвигов 8.8, 4.0 и 2.5 м.д., присутствует сдвиг при 5.0 м.д., соответствующий кислым OH группам ГПК. Однако в отличие от 8.8 м.д., обладающего низкой интенсивностью, сдвиг при 5.0 м.д. соответствует менее кислым “свободным” (как в цеолите) OH группам [75], т.е. без водородного связывания. Сдвиг относится к OH-группам изолированных анионов Кеггина или их малым кластерам, в которых отсутствует водородное связывание между анионами [41, 72].  $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  обладает существенно большими пористостью и площадью поверхности, около  $100 \text{ m}^2/\text{г}$ , по сравнению с  $5–10 \text{ m}^2/\text{г}$  для  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Таким образом, цезиевая соль может содержать больше протонов, не связанных через водород

с атомами кислорода соседних анионов Кеггина. Интенсивность сигнала водород-связанных OH-групп возрастает и смещается по ходу реакции к 9.8 м.д. Это становится возможным за счет воды, образованной при превращении ДМЭ в метоксигруппы. Молекулы воды связаны с кислыми OH-группами ГПК с образованием катиона  $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$  ( $n = 1, 2$ ) [73], что приводит к дополнительному смещению сигнала в слабое поле к 8.8 м.д. Происходит практически количественное превращение ДМЭ в продукты карбонилирования [66].

Для образца  $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  сдвиг при 3.2 м.д., наблюдаемый в начале реакции и относящийся к ДМЭ в газовой фазе, быстро исчезает по ходу реакции. Сдвиг при 5.4 м.д. относится к кислым OH-группам при влиянии серебра [66].

Для приготовленных образцов была оценена температурная зависимость начальной скорости реакции ( $W_0^{\text{ДМЭ}}$ ) для определения энергии активации (рис. 8).

Образец  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  более активен по сравнению с образцами  $\text{Pt/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  (рис. 8). Для непромотированного  $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  скорость реакции существенно ниже по сравнению со скоростями для  $\text{M/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  (табл. 1). Это свидетельствует о том, что эффективность металл-содержащей соли ГПК определяется двумя типами центров на поверхности катализатора: бренстедовскими кислотными и металлическими центрами. Образование метоксигруппы из ДМЭ происходит

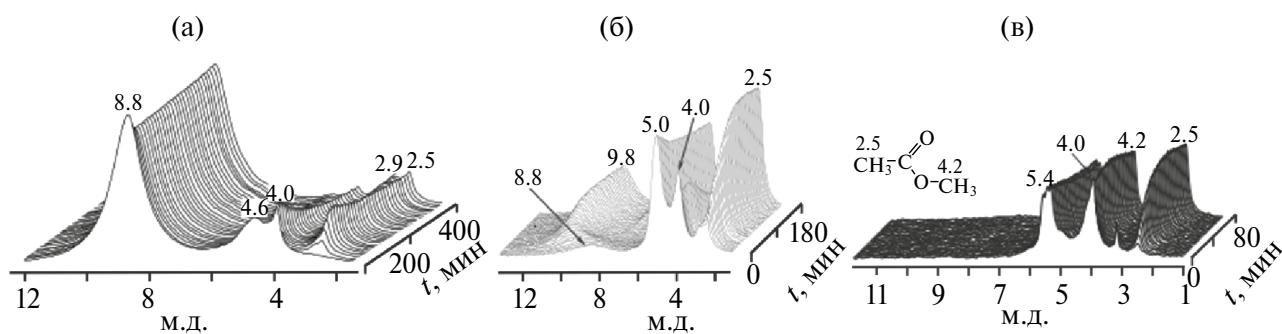


Рис. 7. Стековый график  $^1\text{H}$  MAS ЯМР спектров: а) при 453 K ДМЭ, адсорбированного на  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и реагирующего с CO. Начальный спектр записан через 5 мин после достижения температуры 453 K, конечный спектр записан после 400 мин реакции; б) при 449 K ДМЭ, адсорбированного на  $\text{Rh/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  и реагирующего с CO. Начальный спектр записан через 5 мин после достижения температуры 449 K, конечный спектр записан после 180 мин реакции; в) при 482 K ДМЭ, адсорбированного на  $\text{Ag/Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$  и реагирующего с CO. Начальный спектр записан через 2 мин после достижения температуры 482 K, конечный спектр записан после 80 мин реакции (по [38, 66]).

на бренстедовских кислотных центрах, в то время как металлические центры обеспечивают доставку монооксида углерода к центрам активации ДМЭ. Для внедрения монооксида углерода из комплекса M–CO в связь CH<sub>3</sub>–O метоксигруппы необходимо расщепление связи M–CO комплекса, в котором электронная плотность на атоме углерода ниже по сравнению с электронной плотностью на атоме углерода в свободном CO [66].

Различие в активностях катализаторов M/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> может быть объяснено в рамках относительных концентраций промежуточных комплексов, образующихся на поверхности этих катализаторов. Скорость-определяющей стадией реакции карбонилирования на Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> является взаимодействие Rh-карбонила с поверхностным метоксидом [37]. Для Pt- и Ag-содержащих катализаторов ситуация схожа. Действительно, интермедиаты реакции — метоксигруппа и комплекс металл-карбонил — образуются при температурах 293–423 K, в то время как взаимодействие между этими частицами и образование продуктов карбонилирования происходит при температурах более 453 K. Скорость такого взаимодействия пропорциональна концентрациям промежуточной метоксигруппы и металл-карбонила:  $W_{\text{ДМЭ}}^0 \sim [\text{CH}_3\text{—O—W}] \times [\text{M—CO}]$ . Родиевый катализатор обеспечивает более высокую концентрацию как метоксиинтермедиата, так и карбонильного комплекса, что объясняет более высокую скорость реакции на образце Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [66].

Что касается метоксигрупп, возможными факторами, определяющими их концентрацию на поверхности ГПК, являются природа и кислотность OH групп ГПК. Согласно данным <sup>1</sup>H MAS ЯМР-спектра, все катализаторы содержат

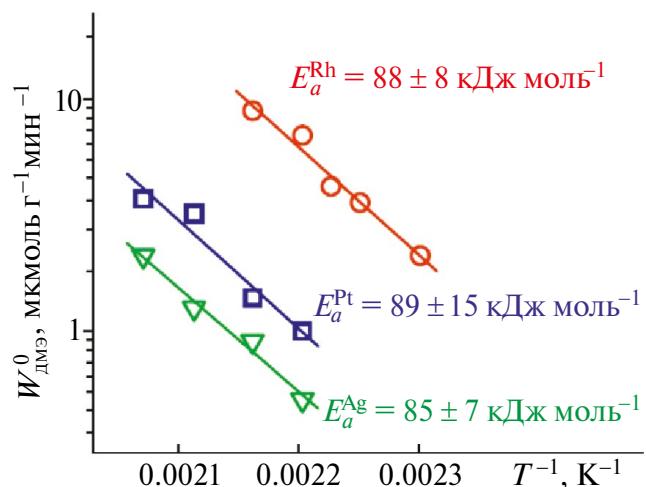


Рис. 8. Кривые Аррениуса для исходной скорости,  $W_{\text{ДМЭ}}^0$ , карбонилирования ДМЭ на: (○) — Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>; (□) — Pt/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>; (▽) — Ag/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (по [66]).

приблизительно одинаковую концентрацию OH-групп (примерно 340  $\mu\text{моль г}^{-1}$ ), однако Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> имеет более высокую концентрацию кислых OH-групп со сдвигом при 8.8 м.д., в то время как образцы Ag- и Pt/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> содержат предположительно меньшее количество кислых OH-групп со сдвигами при 5.0–5.4 м.д. Для непромотированной соли ГПК, Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, характерно схожее распределение OH-групп, как и для Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, что сказывается в их схожем поведении в активации ДМЭ [16, 37, 73–78]. Активация ДМЭ на более кислых группах OH Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> может быть причиной увеличения концентрации метоксигруппы [66]. Кроме этого, концентрация поверхностных карбонильных комплексов для Ag/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и Pt/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ниже, чем для Rh-катализатора. Это сказывается на более высокой скорости реакции, достигаемой для Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Таблица 1. Начальные скорости карбонилирования ДМЭ ( $W_{\text{ДМЭ}}^0, \mu\text{моль г}^{-1} \text{мин}^{-1}$ ) на катализаторах M/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (M = Ag, Pt, и Rh) [66]

$T, \text{K}$	Ag/Cs <sub>2</sub> HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Pt/Cs <sub>2</sub> HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Rh/Cs <sub>2</sub> HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Cs <sub>2</sub> HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>
434	—	—	21 ± 0.1	—
444	—	—	3.6 ± 0.2	—
449	—	—	4.2 ± 0.3	—
454	0.51 ± 0.03	1.0 ± 0.06	6.9 ± 0.4	—
462	0.90 ± 0.06	1.38 ± 0.07	8.8 ± 0.4	—
473	1.25 ± 0.05	3.2 ± 0.2	—	—
482	2.1 ± 0.2	3.7 ± 0.2	—	≤ 1.0

**Таблица 2.** Кислотность катализаторов по ИК-спектрам адсорбции пиридина [10, 21]

Образцы	Бренстедовские кислотные центры		Льюисовские кислотные центры $N$ , мкмоль г <sup>-1</sup>
	$N$ , мкмоль г <sup>-1</sup>	$PA$ , кДж моль <sup>-1</sup>	
Rh/Cs <sub>1</sub> H <sub>2</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	139	1120	25
Rh/Cs <sub>1.5</sub> H <sub>1.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	128	1120	32
Rh/Cs <sub>2</sub> HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	118	1150	57
Rh/Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	48	1150	63

Причина разницы в концентрациях может быть разумно объяснена в рамках стабильности карбонильных интермедиатов. Более высокая стабильность Rh-карбонилов обеспечивает их более высокую концентрацию в реакции с родиевым катализатором. Более высокая энергия связывания, характерная для Rh-карбонилов, влияет на увеличение энергии активации для такого катализатора. На энергию активации влияние оказывает также энタルпия образования метоксигруппы. Более низкая энталпия образования метоксигруппы для Rh-катализатора компенсирует более высокую энергию связывания [66].

Таким образом, следует различать два принципиальных фактора, определяющих активность металлсодержащих солей ГПК. Они отражают бифункциональный характер этих катализаторов. Сначала сильнокислые OH-группы обеспечивают активацию ДМЭ и образование промежуточных метоксигрупп. Второй фактор определяется выбором металлического модификатора. Модификатор может быть способен захватить монооксид углерода из газовой фазы для переноса CO в центр активации ДМЭ в виде карбонила [38].

#### Гетерогенное карбонилирование ДМЭmonoоксидом углерода с использованием катализаторов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты и ее солей

Используя метод твердотельного ЯМР <sup>13</sup>C, карбонилирование ДМЭ было изучено на Rh-промотированном твердокислотном катализаторе, цезиевой соли фосфорно-вольфрамовой кислоты. Содержание родия на всех приготовленных образцах составляло 1 мас.%. В ИК-спектрах адсорбированного пиридина кислых цезиевых солей H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> присутствуют полосы, характерные как для льюисовских (1450 см<sup>-1</sup>), так и бренстедовских (1540 см<sup>-1</sup>) кислотных центров. В табл. 2 представлены данные по кислот-

ности, вычисленные из ИК-спектров адсорбции пиридина. Максимум бренстедовских кислотных центров (139–118 мкмоль г<sup>-1</sup>) достигается на образцах Rh/Cs<sub>1</sub>H<sub>2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Rh/Cs<sub>1.5</sub>H<sub>1.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Было показано, что кислотность исходной ГПК, вычисленная Бардиным ( $PA = 1088$  кДж моль<sup>-1</sup>) [24] и Максимовым [79] ( $PA = 1070$  кДж моль<sup>-1</sup>), выше кислотности ее солей Cs<sub>1</sub>H<sub>2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и Cs<sub>1.5</sub>H<sub>1.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ( $PA = 1120$  кДж моль<sup>-1</sup>) (табл. 2).

Результаты карбонилирования ДМЭ представлены в табл. 3. Наиболее активным катализатором является образец Rh/Cs<sub>1.5</sub>H<sub>1.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (активность по метилацетату составляет 180 г л<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>), что на порядок выше активности родиевых солей той же кислоты, нанесенных на оксид кремния [20]. Активность образцов возрастает с увеличением содержания цезия. Rh/Cs<sub>1.5</sub>H<sub>1.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> являются наиболее активными, активность Rh/Cs<sub>1</sub>H<sub>2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> и Rh/Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> в 3–5 раз ниже.

С увеличением содержания цезия в образцах селективности по метилацетату для образцов снижаются. Льюисовские кислотные центры инициируют крекинг молекулы ДМЭ, что приводит к образованию побочных продуктов. Образцы с самым высоким и самым низким содержанием цезия относительно неактивны в реакции карбонилирования ДМЭ. Это может быть связано с двумя факторами: площадью поверхности и бренстедовской кислотностью. Катализатор Rh/Cs<sub>1</sub>H<sub>2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> имеет относительно низкую площадь поверхности, Rh/Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> обладает более низкой плотностью бренстедовских кислотных центров. Таким образом, катализаторы Rh/Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (1.5 ≤  $x$  ≤ 2) наиболее эффективны в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат по сравнению с другими твердыми суперкислотами bla-

**Таблица 3.** Площадь поверхности и катализические свойства образцов в реакции карбонилирования диметилового эфира (ДМЭ) при 473 К и 1 МПа после 120 мин в потоке [10, 21]

Образцы	$S_{\text{BET}}$ , м <sup>2</sup> /г	Конверсия ДМЭ, %	Скорость образования метилацетата			Селективность, %
			г л <sup>-1</sup> ч <sup>-1</sup>	10 <sup>-8</sup> моль г <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	10 <sup>-8</sup> моль м <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>	
Rh/Cs <sub>1</sub> H <sub>2</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	37	11.5	60	15	0.40	91
Rh/Cs <sub>1.5</sub> H <sub>1.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	57	33.0	180	45	0.78	94
Rh/Cs <sub>2</sub> HPW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	103	31.2	170	43	0.42	95
Rh/Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	216	6.4	35	9	0.042	96

годаря высокой плотности сильных бренстедовских кислотных центров [10, 17].

В работе [80] изучалось карбонилирование ДМЭ на ГПК, нанесенных на мезопористый алюмосиликат — SBA-15 [81]. Фосфорно-вольфрамовая кислота была диспергирована на материале SBA-15 с использованием метода влагопоглощения.

Текстурные и морфологические свойства катализаторов и подложки представлены в табл. 4.

Как следует из табл. 4, при увеличении содержания ГПК на подложке наблюдается существенное снижение ее площади поверхности и объема пор. Это связано с локализацией ГПК в мезопорах материала SBA-15 при ее низких концентрациях [81]. При содержании ГПК более 35 мас.% определенные агломераты структуры Кеггина блокируют входы в каналы, что приводит к резкому снижению площади поверхности и объема пор. Тем не менее подложка в виде мезопористого материала обеспечивает высокую площадь поверхности катализатора [80].

На дифрактограммах образцов ГПК/SBA-15 присутствует широкий рефлекс в области 13°–35°

(кроме образца 75 мас.% ГПК/SBA-15), соответствующий структуре подложки SBA-15 (рис. 9). При низком содержании ГПК (< 25 мас.%) для образцов характерны рефлексы исходной подложки, что свидетельствует о высокой дисперсии ГПК на носителе. При содержании ГПК выше 25 мас.% на дифрактограммах образцов присутствуют рефлексы при 10°, 20°, 27° и 35°, относящиеся к структуре ГПК в гидратированной форме ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [82]. Появление характерных рефлексов предположительно обусловлено совокупностью отдельных структур Кеггина, чьи интенсивности рефлексов возрастают, а их ширина уменьшается с ростом содержания ГПК на мезопористом материале [80].

Методом ТЭМ было показано, что диспергированные и изолированные кластеры ГПК (~1.5 нм) характерны для образца 25 мас.% ГПК/SBA-15. Для катализатора 75 мас.% ГПК/SBA-15 высокое содержание ГПК обеспечивает образование ее крупных агломератов на SBA-15 со средним размером частиц 21.7 нм (рис. 10) [80].

Количество доступных бренстедовских кислотных центров демонстрирует почти пропорциональную зависимость от содержания ГПК, возрастающего от 0 до 35 мас.%. Далее при уве-

**Таблица 4.** Состав, текстурные свойства и количество кислотных центров в % мас.% образцах ГПК/SBA-15 [80]

Образец	Содержание ГПК, мас.%	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Количество бренстедовских кислотных центров, мкмоль/г	Количество льюисовских кислотных центров, мкмоль/г
SBA-15	0	702.0	0.99	—	—
15 мас.% ГПК/SBA-15	12.2	588.2	0.70	127.7	23.8
25 мас.% ГПК/SBA-15	19.5	485.5	0.59	215.0	21.7
35 мас.% ГПК/SBA-15	24.2	461.5	0.56	259.1	23.5
50 мас.% ГПК/SBA-15	38.3	344.5	0.40	372.5	10.9
75 мас.% ГПК/SBA-15	63.2	117.9	0.06	269.2	2.9

личении содержания ГПК на подложке количество бренстедовских кислотных центров снижается. Это происходит за счет агломерации ГПК внутри мезопор SBA-15, которые блокируют мезопористые каналы и бренстедовские кислотные центры (табл. 4) [80].

Для различных образцов  $\chi$  мас.% ГПК/SBA-15 выход по продукту — метилацетату — возрастает с увеличением бренстедовских кислотных центров, но их рост становится намного ниже, когда содержание ГПК достигает 25 мас.% на подложке (рис. 11а). Это означает, что эффективность

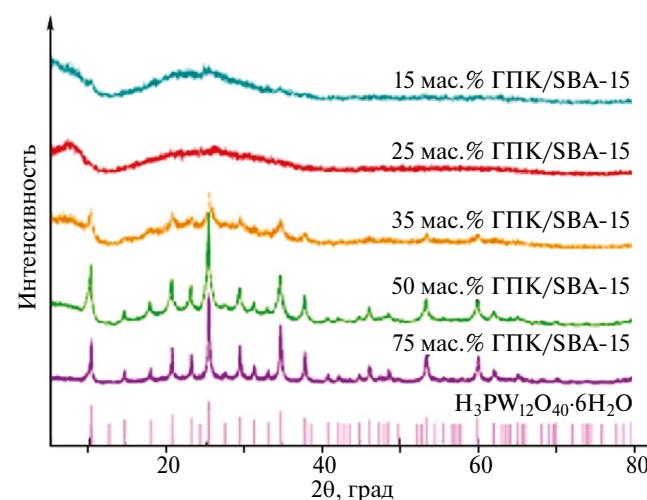


Рис. 9. Дифрактограммы образцов  $\chi$  мас.% ГПК/SBA-15 (по [80]).

активных центров ГПК постепенно снижается. Таким образом, выход метилацетата монотонно снижается с увеличением содержания на подложке ГПК (рис. 11б). Чем больше содержание нанесенной ГПК, тем ниже реакционная способность катализатора.

Резкое уменьшение площади поверхности и объема пор наряду с низкой дисперсией ГПК на подложке приводит к резкому снижению активности катализаторов. Селективность по метилацетату (рис. 12) возрастает с увеличением содержания ГПК, в то время как селективность по побочным продуктам (в т.ч. метанолу, метилформиату и уксусной кислоте) постепенно снижается. Таким образом, бренстедовские кислотные центры также активны в катализе метилацетата, в то время как льюисовские кислотные центры приводят к образованию побочных продуктов [80].

Кроме вышеописанного активного металла Rh, карбонилирование ДМЭ проводится с использованием катализаторов на основе фосфорно-вольфрамовой кислоты с нанесенными металлами VIII группы — иридием (Ir) и рутением (Ru). В качестве носителя использовали силика-гель марки Aldrich класс 12 (меш размер 28–200, площадь поверхности  $777 \text{ м}^2/\text{г}$ , средний размер пор  $4 \text{ \AA}$ ) [6].

На рис. 13 представлены профили конверсии и состава продуктов при использовании образцов

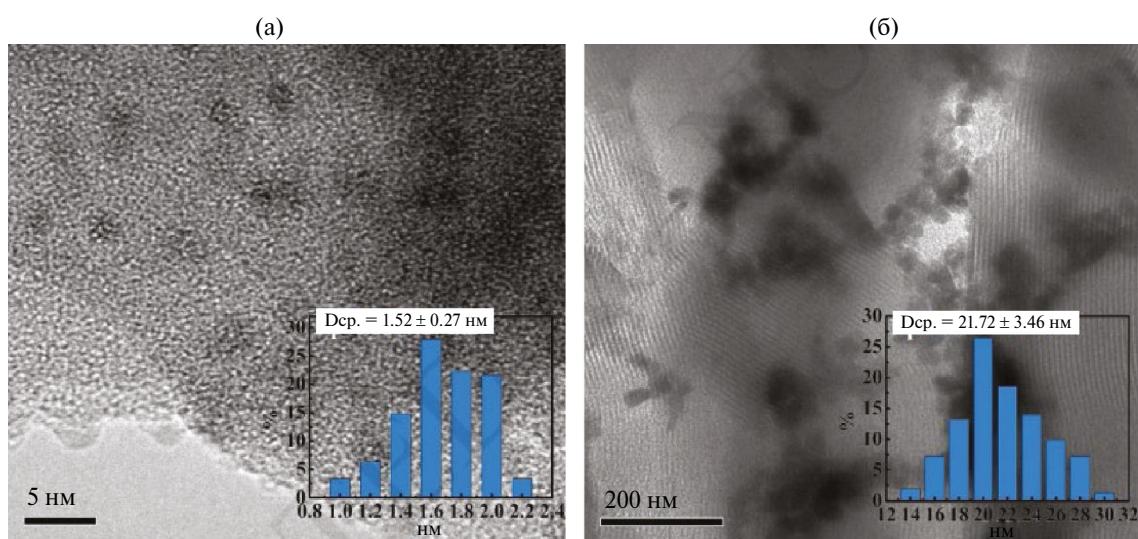


Рис. 10. Образцы ТЭМ: а) 25 мас.% ГПК/SBA-15 и б) 75 мас.% ГПК/SBA-15 (по [80]).

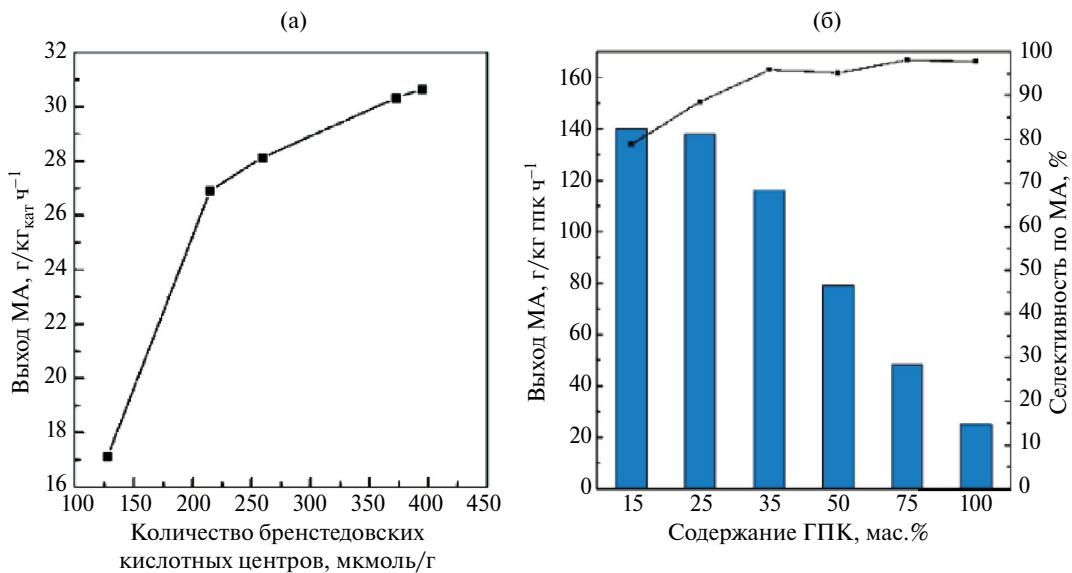


Рис. 11. Зависимость: а) выхода метилацетата от времени потока; б) селективности по метилацетату на различных образцах χ мас.% ГПК/SBA-15. Условия реакции: масса катализатора = 1 г, соотношение ДМЭ/СО (1 : 49), температура 473 К, давление 1.5 МПа, общая скорость потока = 30 мл/мин, время в потока = 1.5 ч (по [80]).

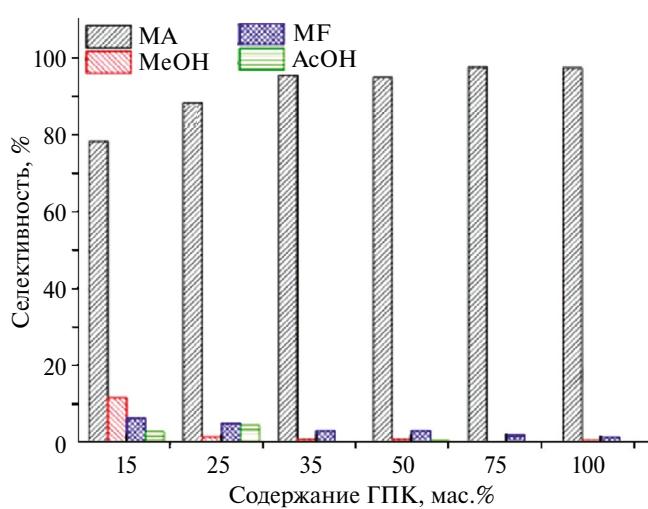


Рис. 12. Селективность по метилацетату и побочным продуктам (метанол: MeOH, метилформиат MF, уксусная кислота AcOH) на образцах χ мас.% ГПК/SBA-15. Условия реакции: масса катализатора = 1 г, соотношение ДМЭ/СО (1 : 49), температура 473 К, давление 1.5 МПа, общая скорость потока = 30 мл/мин, время потока = 1.5 ч (по [80]).

58 мас.% RhPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> и 58 мас.% IrPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub>. На рис. 14 представлены профили селективности по метилацетату на данных образцах.

Важным каталитическим свойством, которым обладает Ir-содержащий образец, является более высокая конверсия CO. В данном случае значение конверсии CO составляет 10%, которая далее неуклонно снижается со временем (примерно до 2% в течение 5.5 ч). Исходное значение селективности по метилацетату составляет 80%, далее быстро падает в течение 5.5 ч. Катализатор на основе Ir-замещенной фосфорно-вольфрамовой кислоты является более эффективным в карбонилировании ДМЭ по сравнению с его родиевым аналогом [78].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эффективный процесс безгалогенового гетерогенного карбонилирования ДМЭ является актуальной задачей, позволяющей решить проблему коррозии металлического оборудования и энергоемкого разделения жидких продуктов и катализатора, имеющих место при гомогенном карбонилировании. В качестве гетерогенного катализатора было предложено использовать системы на основе ГПК (фосфорно-вольфрамовой кислоты) и их солей с нанесенными

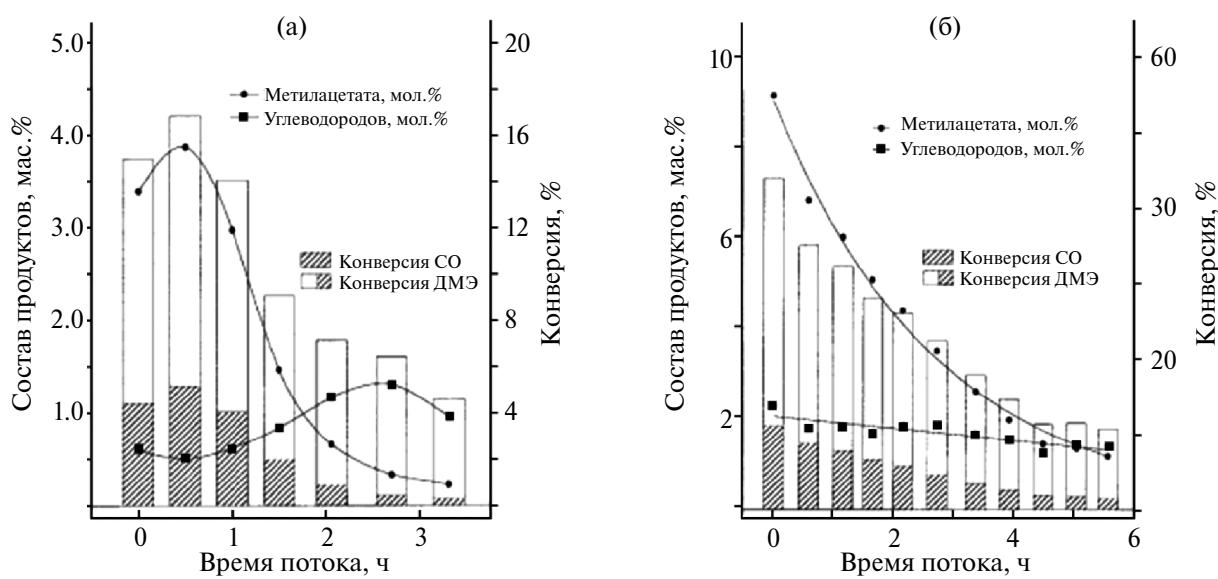


Рис. 13. Профили конверсии и состава продуктов при использовании: а) 58 мас.%  $\text{RhPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ; б) 58 мас.%  $\text{IrPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ . Условия потока: 3 : 1 (мольное) СО : ДМЭ,  $WHSV = 0.15 \text{ ч}^{-1}$ ; носитель: Aldrich класс 12, 28–200 меш; условия эксплуатации: 498 К, 10 МПа (по [6]).

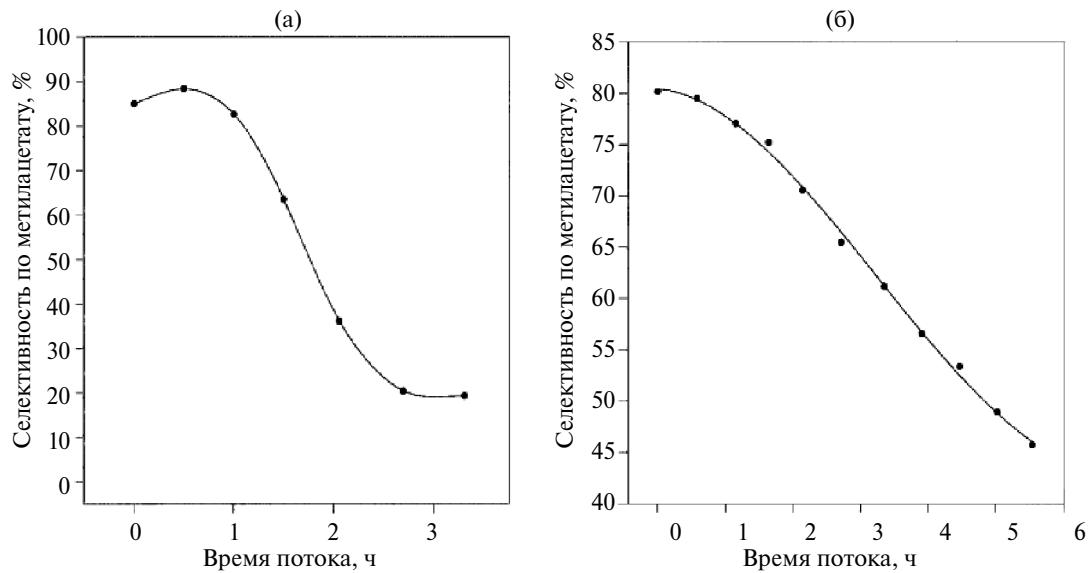


Рис. 14. Профили селективности по метилацетату при использовании: а) 58 мас.%  $\text{RhPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ ; б) 58 мас.%  $\text{IrPW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ . Условия потока: 3 : 1 (мольное) СО : ДМЭ,  $WHSV = 0.15 \text{ ч}^{-1}$ ; носитель: Aldrich класс 12, 28–200 меш; условия эксплуатации: 498 К, 10 МПа (по [6]).

металлами (Rh, Ag, Pt, Ir). Показано, что для создания высокоэффективного гетерогенного катализатора необходимо обеспечить необходимую бренстедовскую кислотность, а также наличие благородного металла, способного создавать с монооксидом углерода реакционноспособные карбонильные комплексы.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала “Нефтехимия”, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Остроумова Вера Александровна*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2870-6534>

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paulik F.E., Roth J.F.* Novel catalysts for the low-pressure carbonylation of methanol to acetic acid // Chem. Commun. 1968. P. 1578a.  
<https://doi.org/10.1039/C1968001578A>
2. *Roth J.F., Craddock J.H., Hershman. Roth F.E.* Low-pressure process for acetic acid via carbonylation // Chem. Technol. 1971. V. 1. P. 600–605.
3. *Schultz R.G., Montgomery P.D.* Vapor phase carbonylation of methanol to acetic acid // J. Catal. 1969. V. 13(1). P. 105–106.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(69\)90377-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(69)90377-7)
4. *Shultz R.G.* Пат. 371770 США. 1973. // to Monsanto Company.
5. *Howard M.J., Jones M.D., Roberts M.S., Taylor S.A.* C<sub>1</sub> to acetyls: catalysis and process // Catal. Today 1993. V. 18(4). P. 325–354.  
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80060-E](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80060-E)
6. *Sardesai A., Lee S., Tartamella T.* Synthesis of methyl acetate from dimethyl ether using group VIII metal salts of phosphotungstic acid // Energ. Sourc. 2002. V. 24. P. 301–317.  
<https://doi.org/10.1080/00908310252888682>
7. *Mortreux A., Petit F.* Industrial applications of homogeneous catalysts. D. Reidel Publishing Co.: Dordrecht, Holland.
8. *Shikada T., Ohno Y., Ogawa T., Ono M., Mizuguchi M., Tomura K., Fugimoto K.* Direct Synthesis of dimethyl ether form synthesis gas // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 119. P. 515–520.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80483-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80483-7)
9. *El-Zeftawy A.M.* Focus on the chemical value of methanol // J. King Saud Univ. 1995. V. 7. P. 209–256.  
[https://doi.org/10.1016/S1018-3639\(18\)31058-4](https://doi.org/10.1016/S1018-3639(18)31058-4)
10. *Volkova G.G., Plyasova L.M., Salanov A.N., Kustova G.N., Yurieva T.M., Likholobov V.A.* Heterogeneous catalysts for halide-free carbonylation of dimethyl ether // Catal. Lett. 2002. V. 80(3–4). P. 175–179.  
<https://doi.org/10.1023/A:1015420828251>
11. *Foster D.* Kinetic and spectroscopic studies of the carbonylation of methanol with an iodide-promoted iridium catalyst // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. P. 1639–1645.  
<https://doi.org/10.1039/DT9790001639>
12. *Fujimoto K., Shikada T., Omata K., Tominaga H.* Vapor phase carbonylation of methanol with solid acid catalysts // 1984. V. 13(12). P. 2047–2050.  
<https://doi.org/10.1246/cl.1984.2047>
13. *Ellis B., Howard M.J., Joyner R.W., Reddy K.N., Padley M.B., Smith W.J.* Heterogeneous catalysts for the direct, halide-free carbonylation of methanol // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V. 101. P. 771–779.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80288-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80288-6)
14. *Cheung P., Bhan A., Sunley G.J., Iglesia E.* Selective Carbonylation of Dimethyl Ether to Methyl Acetate Catalyzed by Acidic Zeolites // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. P. 1617–1620.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200503898>
15. *Cheung P., Bhan A., Sunley G.J., Lawb D.J., Iglesia E.* Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites // J. Catal. 2007. V. 245(1). P. 110–123.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.020>
16. *Luzgin M.V., Kazantsev M.S., Wang W., Stepanov A.G.* Reactivity of methoxy species toward CO on Keggin 12-H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: a study with solid state NMR // J. Phys. Chem. C2009. V. 113(45). P. 19639–19644.  
<https://doi.org/10.1021/jp906888m>
17. *Guisnet M., Bichon P., Gnepp N.S., Essayem N.* Transformation of propane, n-butane and n-hexane over H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and cesium salts. Comparison to sulfated zirconia and mordenite catalysts // Topic. Catal. 2000. V. 11–12(1–4). P. 247–254.  
<https://doi.org/10.1023/A:1027229915673>
18. *Essayem N., Coudurier G., Fournier M., Védrine J.C.* Acidic and catalytic properties of Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid compounds // Catal. Lett. 1995. V. 34. P. 223–235.  
<https://doi.org/10.1007/BF00808337>

19. Okuhara T., Nishimura T., Misono M. Novel microporous solid “Superacids”:  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $2 \leq x \leq 3$ ) // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V. 101. P. 581–590.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80269-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80269-2)
20. Wegman W.R. European Patent 0353 722 (1989).
21. Volkova G.G., Plyasova L.M., Shkuratova L.N., Budneva A.A., Paukshits E.A., Timofeeva M.N., Likhobov V.A. Solid superacids for halide-free carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 147. P. 403–408.  
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80085-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80085-5)
22. Kozhevnikov I.V. Advances in catalysis by heteropolyacids // Russ. Chem. Rev. 1987. V. 56 (9). P. 811–825.  
<https://doi.org/10.1070/RC1987v056n09ABEH003304>
23. Okuhara T., Mizuno N., Misono M. Catalytic chemistry of heteropolycompounds // Adv. Catal. 1996. V. 41. P. 113–252.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60041-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60041-3)
24. Bardin B.B., Bordawekar S.V., Neurock M., Davis R.J. Acidity of Keggin-type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 10817–10825.  
<https://doi.org/10.1021/jp982345y>
25. Ueda T., Tatsumi T., Eguchi T., Nakamura N. Structure and properties of acidic protons in anhydrous dodecatungstophosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . As studied by solid-state  $^1\text{H}$ ,  $^{2}\text{H}$  NMR, and  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  Sedor NMR // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105 (23). P. 5391–5396.  
<https://doi.org/10.1021/jp003439m>
26. Zhang H.I., Zheng A.M., Yu H.G., Li S.H., Lu X., Deng F. Formation, location, and photocatalytic reactivity of methoxy species on Keggin 12- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ : a joint solid-state NMR spectroscopy and DFT calculation Study // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112(40). P. 15765–15770.  
<https://doi.org/10.1021/jp806588q>
27. Pope M.T., Müller A. Polyoxometalate chemistry – an old field with new dimensions in several disciplines // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. V. 30. P. 34–48.  
<https://doi.org/10.1002/anie.199100341>
28. Yang J., Janik M.J., Ma D., Zheng A., Zhang M., Neurock M., Davis R.J., Ye Ch., Deng F. Location, acid strength, and mobility of the acidic protons in Keggin 12- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ : a combined solid-state NMR spectroscopy and DFT quantum chemical calculation study // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127(51). P. 18274–18280.  
<https://doi.org/10.1021/ja055925z>
29. Nakamura O., Ogino I., Kodama T. The water content and humidity ranges of dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals // Mater. Reas. Bull. 1980. V. 15(8). P. 1049–1054.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90064-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90064-1)
30. Nakamura O., Ogino I., Kodama T. Temperature and humidity ranges of some hydrates of high-proton-conductive dodecamolybdophosphoric acid and dodecatungstophosphoric acid crystals under an atmosphere of hydrogen or either oxygen or air // Sol. State Ion. 1981. V. 3–4. P. 347–341.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90111-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90111-9)
31. Brown G.M., Noe-Spirlet M.-R., Busing W.R., Levy H.A. Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate,  $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$ . The true structure of Keggin’s ‘pentahydrate’ from single-crystal X-ray and neutron diffraction data // Acta Crystallogr. 1977. V. B33. P. 1038–1046.  
<https://doi.org/10.1107/S0567740877005330>
32. Keggin J.F. Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid // Nature. 1933. V. 131. P. 908–909.  
<https://doi.org/10.1038/131908b0>
33. Spirlet M.-R., Busing W.R. Dodecatungstophosphoric acid-21-water by neutron diffraction // Acta Cryst. B1978. V. 34. P. 907–910.  
<https://doi.org/10.1107/S0567740878004306>
34. Bradley A.J., Illingsworth J.W. The crystal of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$  // Proc. R. Soc. (London). 1936. V. 157(890). P. 113–131.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1936.0183>
35. Fournier M., Feumi-Jantou Ch., Rabia Ch., Herve G., Launay S. Polyoxometalates catalyst materials: X-ray thermal stability study of phosphorus-containing heteropolyacids  $\text{H}_{3+x}\text{PM}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40} \cdot 13-14\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}; x = 0-1$ ) // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. P. 971–978.  
<https://doi.org/10.1039/JM9920200971>
36. Lee K.Y., Mizuno N., Okuhara T., Misono M. Catalysis by heteropoly compounds. XIII. An infrared study of ethanol and diethyl ether in the pseudoliquid phase of 12-tungstophosphoric acid // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. V. 62. P. 1731–1739.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.62.1731>
37. Luzgin M.V., Kazantsev M.S., Volkova G.G., Wang W., Stepanov A.G. Carbonylation of dimethyl ether on solid Rh-promoted Cs-salt of Keggin 1- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ : a solid-state NMR study of the reaction mechanism // J. Catal. 2011. V. 277. P. 72–79.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.10.015>
38. Luzgin M.V., Kazantsev M.S., Volkova G.G., Stepanov A.G. Solid-state NMR study of the kinetics and mechanism of dimethyl ether carbonylation on cesium salt of 12-tungstophosphoric acid modified with Ag, Pt, and Rh // J. Catal. 2013. V. 308. P. 250–257.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.08.024>
39. Kazantsev M.S., Luzgin M.V., Volkova G.G., Stepanov A.G. Carbonylation of dimethyl ether on  $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ : solid-state NMR study of the mechanism of reaction in the presence of a methyl iodide promoter // J. Catal. 2012. V. 291. P. 9–16.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.03.024>

40. Breitmaier E., Voelter W.  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, methods and applications in organic chemistry. VCH, Weinheim. 1978.
41. Olah G.A., Doggweiler H., Felberg J.D., Fronlich S. Onium ions. 33. (Trimethylsilyl)- and [(trimethylsilyl) methyl]oxonium and halonium ions // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 4847–4851.  
<https://doi.org/10.1021/jo00224a039>
42. Haynes A., Mann B.E., Gulliver D.J., Morris G.E., Maitlis P.M. Direct observation of  $\text{MeRh}(\text{CO})_2\text{I}_3^-$ , the key intermediate in rhodium-catalyzed methanol carbonylation // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113(22). P. 8567–8569.  
<https://doi.org/10.1021/ja00022a079>
43. Haynes A., Mann B.E., Morris G.E., Maitlis P.M. Mechanistic studies on rhodium-catalyzed carbonylation reactions: spectroscopic detection and reactivity of a key intermediate,  $[\text{MeRh}(\text{CO})_2\text{I}_3^-]$  // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115(10). P. 4093–4100.  
<https://doi.org/10.1021/ja00063a030>
44. Munson E.J., Haw J.F. NMR observation of trimethyloxonium formation from dimethyl ether on zeolite HZSM-5 // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113(16). P. 6303–6305.  
<https://doi.org/10.1021/ja00016a075>
45. Xu Q., Nakatani H., Souma Y. A new rhodium catalyst: formation of  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$  in concentrated sulfuric acid and its application to carbonylation of olefins // J. Org. Chem. 2000. V. 65(5). P. 1540–1543.  
<https://doi.org/10.1021/jo991659u>
46. Duncan T.M., Yates J.T., Vaughan R.W.  $^{13}\text{C}$  NMR of CO chemisorbed on Rh dispersed on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 3129–3130.  
<https://doi.org/10.1063/1.438669>
47. Duncan T.M., Yates J.T., Vaughan R.W. A  $^{13}\text{C}$  NMR study of the adsorbed states of CO on Rh dispersed on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 975–985.  
<https://doi.org/10.1063/1.440746>
48. Duncan T.M., Root T.W. Adsorbed states of CO on dispersed metals: quantitative analysis with  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy // J. Phys. Chem. 1988. V. 92(15). P. 4426–4432.  
<https://doi.org/10.1021/j100326a036>
49. Duncan T.M., Zilm K.W., Hamilton D.M., Root T.W. Adsorbed states of carbon monoxide on dispersed metals: a high-resolution solid-state NMR study // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 2583–2590.  
<https://doi.org/10.1021/j100343a067>
50. Gleeson J.W., Vaughan R.W.  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shift tensors of metal carbonyls // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 5384–5392.  
<https://doi.org/10.1063/1.445465>
51. Molitor P.F., Shoemaker R.K., Apple T.M. Detection and structural characterization of rhodium dicarbonyls adsorbed in Y zeolites // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 2891–2893.  
<https://doi.org/10.1021/j100345a010>
52. Gay I.D., Hu B., Sheng T.C. Two-dimensional  $^{31}\text{P}$  exchange NMR study of adsorbed phosphine layers // Langmuir. 1999. V. 15. P. 6132–6134.  
<https://doi.org/10.1021/la990302i>
53. Rao L.F., Pruski M., King T.S. Structure and stability of rhodium clusters in NaY studied by NMR and FTIR // J. Phys. Chem. 1997. V. 101(29). P. 5717–5724.  
<https://doi.org/10.1021/jp970971+>
54. Hurlburt P.K., Rack J.J., Luck J.S., Dec S.F., Webb J.D., Anderson O.P., Strauss S.H. Nonclassical metal carbonyls:  $[\text{Ag}(\text{CO})]^+$  and  $[\text{Ag}(\text{CO})_2]^+$  // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 10003–10014.  
<https://doi.org/10.1021/ja00101a021>
55. Souma Y., Kawasaki H. Synthesis of tert.-Alkanoic acid catalyzed by  $\text{Cu}(\text{CO})_n^+$  and  $\text{Ag}(\text{CO})_2^+$  under atmospheric pressure // Catal. Today. 1997. V. 36. P. 91–97.  
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00201-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00201-5)
56. Bradley J.S., Millar J.M., Hill E.W., Behal S. Surface chemistry on transition metal colloids — an infrared and NMR study of carbon monoxide adsorption on colloidal platinum // J. Catal. 1991. V. 129. P. 530–539.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90056-A](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90056-A)
57. Newkirk A.E., McKee D.W. Thermal decomposition of rhodium, iridium, and ruthenium chlorides // J. Catal. 1968. V. 11. P. 370–377.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(68\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(68)90061-4)
58. Gay I.D. Observation of bridging carbon monoxide on rhodium/silica carbon-13 MAS NMR // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1207–1209.  
<https://doi.org/10.1021/j100367a001>
59. Rica C.A., Worley S.D., Curtis C.W., Guin C.W., Guin J.A., Tarrer A.R. The oxidation state of dispersed Rh on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 6487–6497.  
<https://doi.org/10.1063/1.440987>
60. Cavanagh R.R., Yates J.T. Site distribution studies of Rh supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — An infrared study of chemisorbed CO // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 4150–4155.  
<https://doi.org/10.1063/1.441544>
61. Van't Blik H.F.J., Van Zon J.B.A.D., Huizinga T., Vis J.C., Koningsberger D.C., Prim R. Structure of rhodium in an ultradispersed rhodium/alumina catalyst as studied by EXAFS and other techniques // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 3139–3147.  
<https://doi.org/10.1021/ja00297a020>
62. Basu P., Panayotov D., Yates J. Spectroscopic evidence for the involvement of hydroxyl groups in the formation of dicarbonylrhodium(I) on metal oxide supports // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 3133–3136.  
<https://doi.org/10.1021/j100296a007>
63. Luzgin M.V., Rogov V.A., Shmachkova V.P., Kotsarenko N.S., Stepanov A.G. Methane Carbonylation with CO on Sulfated Zirconia: Evidence from Solid-

- State NMR for the Selective Formation of Acetic Acid // *J. Phys. Chem. C* 2007. V. 111. P. 10624–10629. <https://doi.org/10.1021/jp0728757>
64. *Dortman D.E., Bauer D., Roberts J.D.* Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Carbon-13 chemical and carbon-13 proton couplings in some esters and ethers // *J. Org. Chem.* 1975. V. 40. P. 3729–3735. <https://doi.org/10.1021/jo00913a024>
65. *Luzgin M.V., Rogov V.A., Arzumanov S.S., Toktariev A.V., Stepanov A.G., Parmon V.N.* Understanding methane aromatization on a Zn-modified high-silica zeolite // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 4559–4562. <https://doi.org/10.1002/anie.200800317>
66. *Kazantsev M.S., Luzgin M.V., Stepanov A.G.* Carbonylation of dimethyl ether with CO on solid 12-tungstophosphoric acid: in situ magic angle spinning NMR monitoring of the reaction kinetics // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117(21). P. 11168–11175. <https://doi.org/10.1021/jp401604r>
67. *Lacey M.J., Macdonald C.G., Pross A.* Geminal proton coupling constants in some methyl derivatives // *Aust. J. Chem.* 1970. V. 23. P. 1421–1429. <https://doi.org/10.1071/CH9701421>
68. *Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A.* NMR chemical of common laboratory solvents as trace impurities // *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. P. 7512–7515. <https://doi.org/10.1021/jo971176v>
69. *Olah G., O'Brien D.* Stable Carbonium Ions. XXXVI. <sup>1a</sup>Protonated aliphatic ethers and their cleavage to carbonium ions // *J. Am. Chem.* 1967. V. 89. P. 1725–1728. <https://doi.org/10.1021/ja00983a033>
70. *Kanda Y., Lee k.Y., Nakata Sh., Asaoka S., Misono M.* Solid-State NMR of  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  and  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6C_2H_5OH$  // *Chem. Lett.* 1988. V. 17(1). P. 139–142. <https://doi.org/10.1246/cl.1988.139>
71. *Mastikhin V.M., Kulikov S.M., Nosov A.V., Kozhevnikov I.V., Mudrakovskiy I.L., Timofeeva M.N.* <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P MAS NMR studies of solid heteropolyacids and  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on  $SiO_2$  // *J. Mol. Catal.* 1990. V. 60(1). P. 65–70. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(90\)85068-S](https://doi.org/10.1016/0304-5102(90)85068-S)
72. *Mastikhin V.M., Terskikh V.V., Timofeeva M.N., Krivoruchko O.P.* <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P NMR MAS, infrared and catalytic studies of heteropolyacid  $H_3PW_{12}O_{40}$  supported on  $MgF_2$  // *J. Mol. Catal. A* 1995. V. 95(2). P. 135–140. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(94\)00003-4](https://doi.org/10.1016/1381-1169(94)00003-4)
73. *Filek U., Bressel A., Sulikowski B., Hunger M.* Structural Stability and Brønsted Acidity of Thermally Treated  $AlPW_{12}O_{40}$  in Comparison with  $H_3PW_{12}O_{40}$  // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112(49). P. 19470–19476. <https://doi.org/10.1021/jp807947v>
74. *Misono M., Sakata K., Yoneda Y., Lee W.Y.* Acid-redox bifunctional properties of heteropoly compounds of molybdenum and tungsten correlated with catalytic activity for oxidation of methacrolein. Elsevier, Kodansha, Tokyo. 1980. ID1047.
75. *Hunger M.* Bronsted Acid Sites in Zeolites Characterized by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1997. V. 39. P. 345–393. <https://doi.org/10.1080/01614949708007100>
76. *McMurry J.* Fundamentals of organic chemistry. Cengage learning. Stamford. 2011.
77. *Jiang Y., Hunger M., Wang W.* On the reactivity of surface methoxy species in acidic zeolites // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 11679–11692. <https://doi.org/10.1021/ja061018y>
78. *Bhan A., Allian A.D., Sunley G.J., Law D.J., Iglesia E.* Specificity of Sites within Eight-Membered Ring Zeolite Channels for Carbonylation of Methyls to Acetyls // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 129(16). P. 4919–4924. <https://doi.org/10.1021/ja070094d>
79. *Maksimov G.M., Paukshis E.A., Budneva A.A., Maksimovskay R.I., Likhobolov B.A.* // Acidity of heteropoly acids with various structures and compositions studied by IR spectroscopy of the pyridinium salts // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2001. V. 20. P. 584–590. <https://doi.org/10.1023/A:1011384005996>
80. *Shen H., Li Y., Huang Sh., Cai K., Cheng Z., Lv J., Ma X.* The carbonylation of dimethyl ether catalyzed by supported heteropoly acids: the role of Bronsted acid properties // *Catal. Today* 2019. V. 330. P. 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.001>
81. *Khder A.E.R.S., Hassan H.M.A., El-Shall M.S.* Acid catalyzed organic transformations by heteropoly tungstophosphoric acid supported on MCM-41 // *Appl. Catal. A Gen.* 2012. V. 411–412. P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.024>
82. *Sushkevich V.L., Ordomsky V.V., Ivanova I.I.* Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutene over Keggin-type heteropolyacids supported on silica // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 6354–6364. <https://doi.org/10.1039/C6CY00761A>

УДК 544.47+546.92+547.6+547.594.3+544.412.1

## САМОКОНДЕНСАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНА В СРЕДЕ АЗОТА И ВОДОРОДА В ПРИСУТСВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2024 г. Л. А. Куликов<sup>1,\*</sup>, Ш. Лян<sup>1</sup>, Н. А. Синикова<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva РАН, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: mailforleonid@mail.ru

Поступила в редакцию 22 ноября 2024 г.

После доработки 12 декабря 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

В работе изучено протекание реакции самоконденсации циклогексанона в присутствии катализаторов на основе сульфированных пористых ароматических каркасов типа PAF-30-SO<sub>3</sub>H, содержащих 2.5–7.5 мас.% серы, а также платинового катализатора PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)–Pt(1%). Установлена зависимость состава образующихся продуктов от содержания серы в катализаторах, а также от температуры и времени реакции. Показана возможность получения бициклогексила при самоконденсации циклогексанона в присутствии катализатора PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)–Pt(1%) и проведено сравнение выходов данного продукта при проведении реакции в ступенчатом режиме (конденсация–гидрирование) и в режиме последовательных химических реакций только в одном реакторе — *one-pot*-режим.

**Ключевые слова:** циклогексанон, пористые ароматические каркасы, конденсация, кислотные катализаторы, наночастицы, платина, гидрирование

**DOI:** 10.31857/S0028242124060056, **EDN:** MFINQI

Важнейшим индикатором уровня развития общества, темпов роста экономики и ВВП является количество производимой и потребляемой страной энергии. Россия традиционно входит в пятерку лидеров по данному показателю, уступая лишь Китаю, США и Индии, а продолжающийся рост отечественной промышленности и цифровизация экономики способствуют его дальнейшему росту. Вместе с тем увеличение количества производимой и потребляемой энергии создает и повышенную нагрузку на окружающую среду: большая часть энергии производится из невозобновляемых источников — газа, нефти, угля, урана. Это не только повышает риски возникновения природно-техногенных катастроф и способствует ускоренному истощению энергетических ресурсов, но и приводит к увеличению объемов выделяемых в атмосферу оксидов углерода, азота и серы, а также продуктов неполного

сгорания топлив. Для решения данных проблем разрабатываются новые методы переработки в топлива возобновляемого углеродсодержащего сырья и пластиков [1–3], технологии водородной энергетики [4–6], улавливания и вовлечения в переработку диоксида углерода [7–10].

Важным соединением в контексте поиска решения обозначенных выше проблем является бициклогексил. С одной стороны, его рассматривают в качестве компонента авиационных топлив с повышенной энергетической плотностью [11, 12], а с другой — в качестве представителя жидких органических переносчиков водорода, одного из ключевых элементов технологий низкоуглеродной энергетики [13–15]. Основной метод его получения — гидрирование бифенила [16], образующегося в качестве одного из побочных продуктовdealкилирования толуола до бензола.

В то же время данное соединение можно получать и из циклогексанона путем его конденсации с самим собой и последующим гидрированием и гидродеоксигенацией образующегося продукта. Особенность данного метода в том, что циклогексанон можно получать не только из продуктов нефтепереработки традиционными способами (гидрированием фенола, окислением циклогексана), но и из продуктов переработки возобновляемого сырья, лигноцеллюлозной биомассы [17, 18].

Конденсация кетонов может протекать как в присутствии оснований, так и кислот. К современным гетерогенным основным катализаторам относят, например, смешанный оксид Mg-Al-O [19], модифицированный магнием мезопористый алюмосиликат MgAl-SBA-15 [20], MgO [21], а также Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22]. В то же время, все больший интерес представляет конденсация кетонов на гетерогенных кислотных катализаторах благодаря возможности варьировать тип носителя, способ введения кислотных групп и их природу и, как следствие, их силу и концентрацию в объеме пор. Так, в работе [23] проведено комплексное исследование конденсации циклогексанона на различных носителях, модифицированных сульфогруппами. Наибольшая конверсия циклогексанона была получена на материалах SO<sub>3</sub>H-SBA-16 (37%), Amberlyst-15 (33%) и Amberlyst-70 (27%). В работе [24] в схожей реакции конденсации фурфурола и цикlopентанона наибольший суммарный выход продуктов моно- и биконденсации был получен на материалах Nafion (61%), Amberlyst-15 (52%) и Amberlyst-36 (40%). Основу указанных выше материалов типа Amberlyst составляет полистирол — один из самых распространенных ароматических полимеров. Вместе с этим интерес представляют катализаторы конденсации на основе других типов углеродных носителей, особенно на основе современных металлорганических каркасов (metal-organic frameworks, MOF), пористых органических полимеров (Porous organic polymers, POP), органических ячеистых каркасов (Organic cage-based frameworks, OCBF).

Ранее в качестве основы катализаторов гидрирования непредельных соединений [25, 26], гидродеоксигенации гвайкола и его производных [27, 28], окисления сернистых соединений и олефинов [29, 30], а также алкилирования гвайкола спиртами [31] и олефинами [32] и конденсации фурфурола и ацетона [33] мы применяли

другой класс высокостабильных ароматических полимеров — пористые ароматические каркасы (Porous organic frameworks, PAF). Высокая стабильность PAF позволяет применять катализаторы на их основе даже в жестких условиях — при высоких температурах (до 250°C), в присутствии кислот и щелочей.

В текущей работе пористые ароматические каркасы, модифицированные сульфогруппами, были исследованы в качестве катализаторов самоконденсации циклогексанона. Цель работы — изучение основных закономерностей протекания конденсации в зависимости от состава катализатора, температуры и времени реакции. Кроме того, для получения из циклогексанона бициклогексила был синтезирован и применен бифункциональный катализатор, содержащий сульфогруппы и наночастицы платины. Было проведено сравнение выхода бициклогексила при проведении реакции в ступенчатом режиме (конденсация—гидрирование) и в режиме *one-pot*.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исходные вещества и материалы

В работе были использованы следующие реагенты: хлорсульфоновая кислота (99%, Sigma-Aldrich); циклогексанон (98%, ABCR); дихлорметан (х.ч., “Компонент-реактив”); тетраамминплатина(II) хлорид гидрат (98%, Sigma-Aldrich); серная кислота (х.ч., СигмаТек); боргидрид натрия NaBH<sub>4</sub> (98%, Aldrich), этанол (х.ч., Иреа 2000).

Синтез пористого ароматического каркаса PAF-30 осуществлен из тетракис[*p*-бромфенил]метана и 4,4'-difенилдифенольной кислоты через кросс-сочетание Сузуки по методике, описанной ранее [34]. Синтез материалов PAF-30-SO<sub>3</sub>H (2.5; 5; 7.5%) проводили при помощи сульфирования PAF-30 раствором хлорсульфоновой кислоты в дихлорметане по методу, описанному в работе [28]. Синтез катализатора PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%) проводили по методике, описанной в работе [27].

### Приборы и методы

*Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота.* Регистрацию изотерм адсорбции–десорбции азота проводили при температуре 77 К на прибо-

ре Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 120°C в течение 6 ч. Расчет площади поверхности проводили с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений  $P/P_0 = 0.05–0.2$ .

**Элементный анализ.** Содержание металлов в катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICPE-9000 (SHIMADZU) на оборудовании ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

**CNHS-анализ.** Содержание серы в материалах определено с использованием элементного CNHS-анализатора Thermo Flash 2000 на оборудовании ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

**Просвевающая электронная микроскопия.** Анализ катализаторов методом просвевающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) проводили на приборе JEOL JEM-2100F/Cs/GIF (разрешение изображения: 0.19 нм). Потенциал электронного пучка составлял 200 кВ. Обработку микрофотографий производили с помощью программного обеспечения ImageJ.

**Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.** Исследования катализаторов с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на приборе VersaProbe II PHI 5000 (США). Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное  $\text{Al}K_{\alpha}$ -излучение ( $h\nu = 1486.6$  эВ) мощностью 50 Вт. Шкалу энергии связи прибора калибровали по линиям Au 4f – 84.0 эВ и Cu 2p3/2 – 932.6 эВ. Энергия пропускания энергоанализатора – 117.4 эВ (обзорный спектр), 23.5 эВ (отдельные линии). Анализ спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца (GL20). Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C1s с энергией связи 284.5 эВ.

**Потенциометрическое кислотно-основное титрование.** Определение концентрации сульфогрупп в синтезированных материалах проводили с использованием методики из работы [35].

**Газовая хроматография.** Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии на приборе Hewlett Packard 6890 (Hewlett Packard, США), оборудованным ПИД-детектором и капиллярной колонкой HP-1 (50 м × 0.32 мм × 1.05 мкм, фаза – 100% диметилсиликсан). Газ-носитель – гелий, анализ в режиме постоянного потока 1 мл/мин. Запись и обработку хроматограмм проводили при помощи программного обеспечения HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403). Конверсию циклогексанона оценивали по изменению отношения площадей субстрата и стандарта. Селективность образования продуктов определяли как отношение площади пика продукта к сумме площадей всех продуктов реакции.

Структура компонентов была определена при помощи газовой хромато-масс-спектроскопии на приборе Leco Pegasus® GC×GC-HRT 4D (США) при помощи анализа масс-спектров, используя библиотеку NIST v.2.3 от 04.05.2017. Оборудование приобретено за счет средств Программы развития Московского университета.

## Проведение каталитических экспериментов

Реакции конденсации проводили в стальном автоклаве, снабженном пробиркой-вкладышем и якорем магнитной мешалки. В пробирку помещали необходимые количества компонентов реакции (в типичном эксперименте – 10 мг катализатора и 400 мкл циклогексанона), далее автоклав герметизировали, наполняли азотом до давления 1.0 МПа и помещали в предварительно нагретую до необходимой температуры печь, снаженную термопарой и терморегулятором. Отсчет времени проводили с момента нагрева автоклава до требуемой температуры. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего разгерметизировали.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Варьирование номинального содержания серы в синтезируемых материалах типа PAF-30- $\text{SO}_3\text{H}$  проводили путем изменения концентрации хлорсульфоновой кислоты в ходе сульфирования пористого ароматического каркаса PAF-30. В работах [28, 30] была показана эффективность и воспроизводимость метода, а реальное содержание серы в полученных материалах было близко к номинальному.

В табл. 1 представлены результаты анализа полученных материалов с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота, CNHS-анализа и потенциометрического титрования. Содержание серы в сульфированных PAF незначительно превышало номинальное и составляло 2.66, 5.21 и 7.84 мас.%, а их кислотность увеличивалась с ростом содержания серы. Введение сульфогрупп также ожидаемо привело к снижению удельной площади поверхности материалов, определенной по модели БЭТ, причем падение данного показателя также коррелировало с содержанием серы в синтезированных материалах.

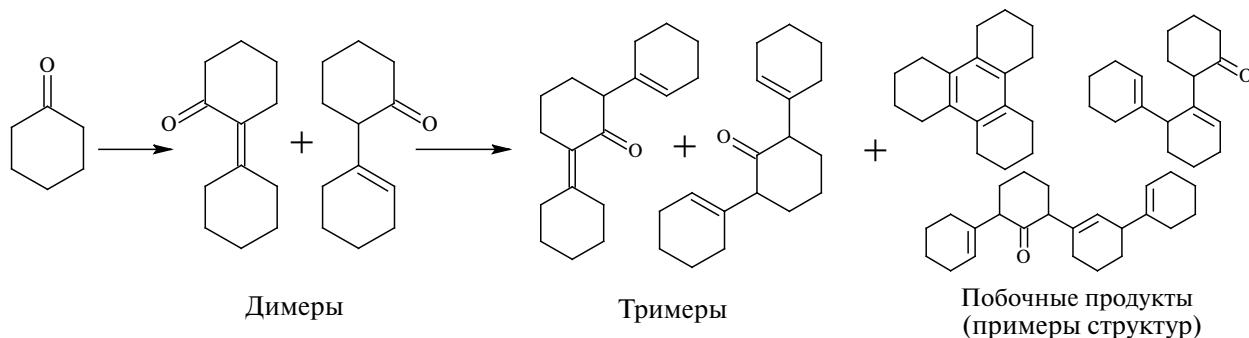
Полученные сульфированные ароматические каркасы были испытаны в реакции конденсации циклогексанона (рис. 1) в отсутствии растворителя. Состав продуктов реакции, как известно из литературы, зависит от условий ее проведения, в первую очередь от температуры [19, 23, 36]. Как правило, основными продуктами реакции являются бициклические продукты моноконденсации циклогексанона — 2-(1-циклогексенил)циклогексанон и циклогексилиденциклогексанон (далее — “димеры”), соотношение выхода которых в большинстве случаев близко 9 : 1. Однако они могут повторно вступать в реакцию конденсации с циклогексаноном и друг с другом,

образуя 2,6-ди(1-циклогексенил)циклогексанон и его изомеры (далее — “тримеры”), додекагидротрифенилен и другие ароматические продукты, образующиеся при перестройке структуры молекул при высокой температуре [37], а также другие тяжелые продукты конденсации (далее — “побочные продукты”).

Результаты каталитических реакций при 100°C представлены в табл. 2. Данная температура была выбрана для дальнейшего сравнения активности синтезированных катализаторов с описанными в литературе [23]. Конверсия циклогексанона и выход продуктов димеризации нелинейно зависят от содержания сульфогрупп в материале. Для катализаторов PAF-30-SO<sub>3</sub>H(2.5%) и PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%) конверсия субстрата составила 20 и 45%, а селективность образования димеров — 98 и 94% соответственно. В то же время на материале PAF-30-SO<sub>3</sub>H(7.5%) конверсия субстрата составила всего 38% несмотря на большее содержание сульфогрупп. Причиной данного результата может быть меньшая площадь поверхности PAF30-SO<sub>3</sub>H(7.5%) (табл. 1), что приводит к диффузионным ограничениям молекул субстратов к активным центрам катализатора. Селективность образования продукта димеризации также была высокой и составила 95%.

**Таблица 1.** Удельная площадь поверхности, объем микропор и содержание серы в синтезированных материалах

Материал	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$W_s$ , мас.%	Кислотность, ммоль (H <sup>+</sup> )/г
PAF-30	559	—	—
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (2.5%)	412	2.66	0.78
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (5%)	381	5.21	1.43
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (7.5%)	268	7.84	2.57



**Рис. 1.** Схема реакции конденсации циклогексанона.

**Таблица 2.** Конденсация циклогексанона на катализаторах типа PAF-30-SO<sub>3</sub>H при 100°C

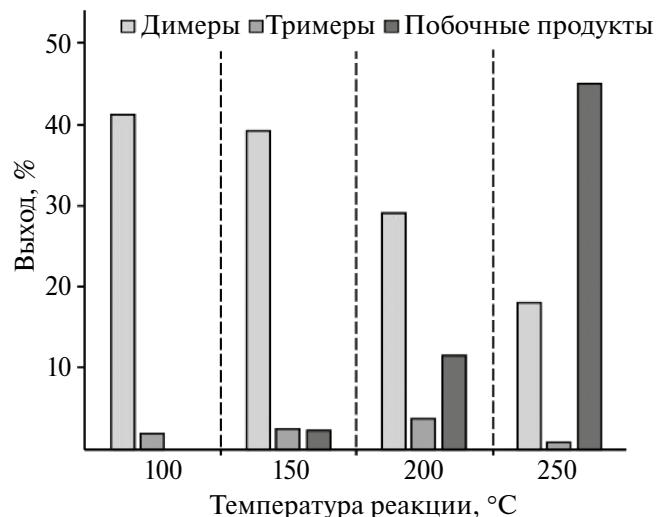
Катализатор	Конверсия циклогексанона, %	Селективность образования продуктов, %
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (2.5%)	20	Димеры — 98 Трилеры — 2
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (5%)	44	Димеры — 94 Трилеры — 6
PAF-30-SO <sub>3</sub> H (7.5%)	38	Димеры — 95 Трилеры — 5

Условия реакции: 10 мг катализатора, 0.4 мл субстрата, 100°C, 1 ч, 10 атм N<sub>2</sub>.

Дальнейшие исследования проводили с материалом PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%). Была изучена зависимость конверсии циклогексанона и состава продуктов превращений от температуры процесса (рис. 2). Основными продуктами превращения в диапазоне температур 100–200°C были димеры, выход которых достигал 40%, в то время как содержание остальных продуктов составляло не более 10%. Интересно отметить, что увеличение температуры реакции в данном диапазоне не привело к существенному росту конверсии циклогексанона, зато селективность образования димерных продуктов начала снижаться. При 250°C селективность образования димерных продуктов снизилась еще сильнее, а преобладать начали различные тяжелые продукты конденсации.

С одной стороны, результаты реакции при 100°C схожи с описанными в работе [23] результатами для Amberlyst-15 и (конверсия циклогексана — 33%), с другой — в работе [38] показано, что в диапазоне температур 110–130°C скорость реакции увеличивается с ростом температуры. В связи с этим было решено изучить воздействие времени реакции на состав образующихся продуктов при 100, 150 и 200°C (рис. 3).

При 100°C наблюдается быстрое накопление димеров в первый час реакции (конверсия субстрата — 44%), после чего скорость конденсации существенно падает. Аналогичная зависимость конверсии циклогексана от времени наблюдалась и в работе [23] для всех рассматриваемых катализаторов — сульфированных мезопористых оксидов кремния и материалов типа Amberlyst. Авторы связывают замедление димеризации с адсорбцией молекул воды на сульфогруппах, вследствие которой часть из них оказывается недоступной для молекул циклогексанона. Аналогично результатам описанной работы, с увели-



**Рис. 2.** Состав продуктов конденсации циклогексанона на катализаторе PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%) при разных температурах. Условия реакции: 10 мг PAF-30-SO<sub>3</sub>H (5%); 0.4 мл циклогексанона; 1 ч; 10 атм. N<sub>2</sub>.

чением времени реакции в продуктах начинает возрастать селективность образования трилеров, достигая 13% при конверсии 60% за 18 ч. Отметим, что, по данным работы [39], удаление воды из реакции путем ее отгонки позволит сохранить активность катализатора на протяжении всей реакции.

При 150°C реакция протекает в первый час практически с той же скоростью, что и при 100°C (конверсия — 44%). Однако по истечении данного времени реакция не замедляется, а продолжается с той же скоростью, и за 2 ч конверсия циклогексанона составляет 74%. Максимальная селективность образования димеров 89% наблюдалась именно в первый час реакции, после чего их доля в продуктах начинает медленно убывать, и происходит накопление более тяжелых продуктов реакции. Схожая ситуация

происходит и при конденсации циклогексанона при 200°C: в первый час реакции в продуктах преобладают димеры, селективность образования которых составляет 66%, однако далее они вступают в дальнейшие превращения с образованием преимущественно ароматических и полициклических продуктов. Одно из возможных объяснений данного явления заключается в гидролизе связи C–S при высоких температурах под действием воды с вымыванием в реакционную среду серной кислоты, что часто наблюдается для сульфированных полимеров и является одной из основных причин потери ими катализической активности [39]. Таким образом, проведение реакции конденсации циклогексанона при температурах выше 150°C не рекомендуется, несмотря на большую конверсию субстрата в продукты.

Далее на основе PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%) путем пропитки носителя раствором [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> с последующим восстановлением металла боргидридом натрия был синтезирован катализатор PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%). В работе [27] было показано, что данная методика позволяет иммобилизовать наночастицы металла в поры носителя и добиваться их равномерного распределения по размеру. При изготовлении катализатора номинальное содержание металла было уменьшено до 1 мас.% с целью сохранения активных в конденсации сульфогрупп.

Свойства синтезированного катализатора изучали при помощи элементного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии. Согласно полученным результатам, катализатор содержит 1.05 мас.% платины, что близко к номинальному содержанию металла в материале. На микрофотографии PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%) (рис. 4а) видно, что наночастицы металла равномерно распределены по объему носителя и узким распределением по размеру ( $4.1 \pm 0.4$  нм). Как видно из РФЭ-спектра (рис. 4б), большая часть платины (63%) находится в восстановленной форме Pt<sup>0</sup> ( $E_{\text{cb}} 4f_{7/2} = 71.2$  эВ,  $E_{\text{cb}} 4f_{5/2} = 75.6$  эВ), и около 37% — в форме оксида PtO ( $E_{\text{cb}} 4f_{7/2} = 72.6$  эВ,  $E_{\text{cb}} 4f_{5/2} = 77.0$  эВ). Кроме того, в спектре высокого разрешения линии S2p присутствуют два накладывающихся друг на друга пика, соответствующие  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  сигналам для серы в высшей степени окисления S<sup>6+</sup>. Энергии связи для данных сигналов составляют 168.3 и 169.5 эВ, что соответствует  $-\text{SO}_3\text{H}$ -группам.

Катализатор PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%) был испытан в конденсации циклогексанона в присутствии водорода и азота (рис. 5). При проведении реакции в среде азота в условиях, аналогичных для PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%), конверсия существенно снизилась и достигла всего 18%, хотя единственными продуктами реакции были димеры. При проведении реакции в среде во-

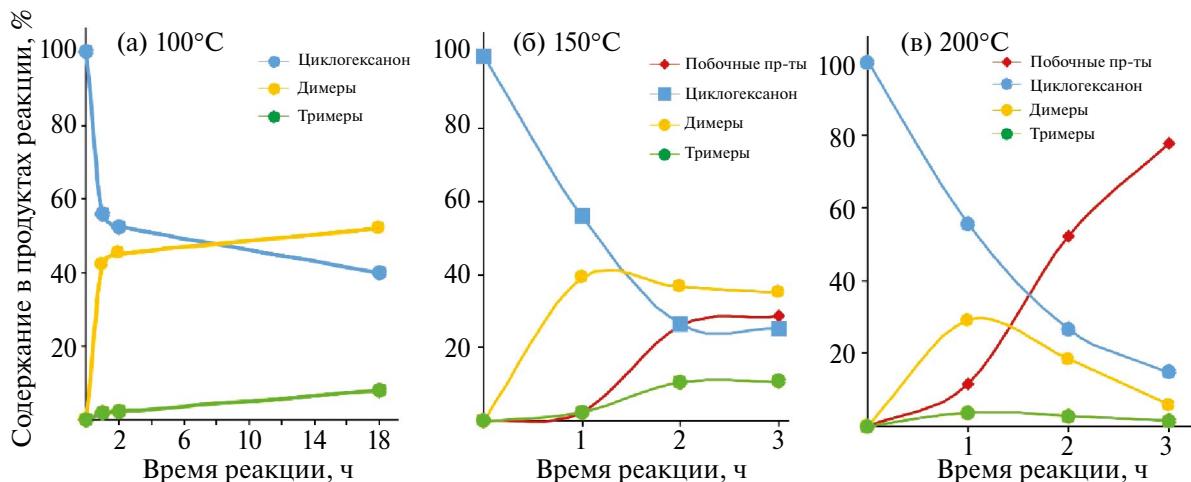
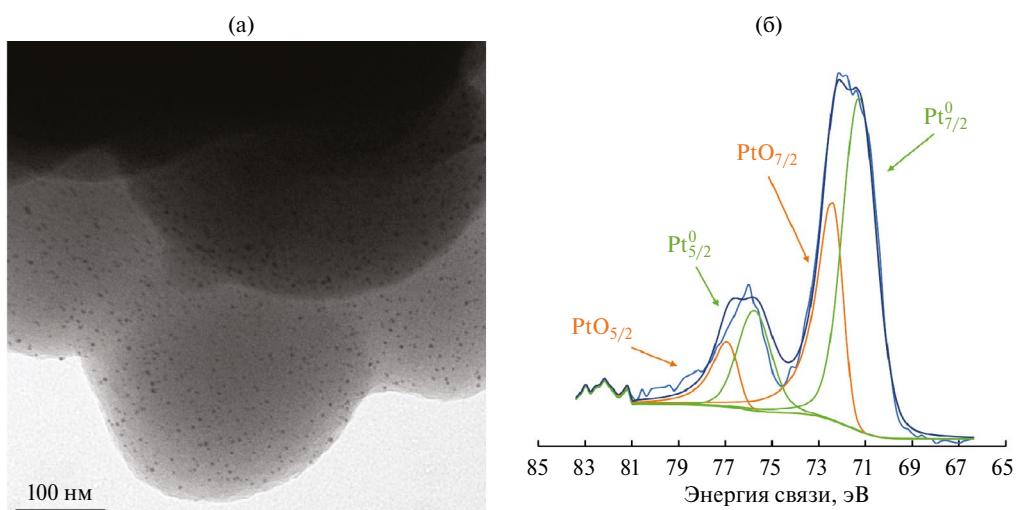


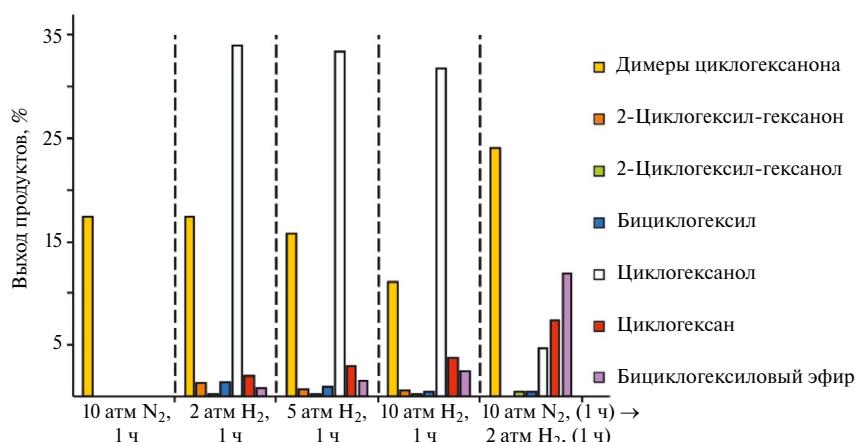
Рис. 3. Графики зависимости состава реакционной смеси после конденсации циклогексанона на катализаторе PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%) от времени при (а) 100°C, (б) 150°C, (в) 200°C. Условия реакции: 10 мг PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%), 0.4 мл циклогексанона, 10 атм N<sub>2</sub>. Конверсию циклогексанона определяли по разности 100% и доли циклогексанона в продуктах реакции.

дорода наблюдается образование как целевых продуктов конденсации — димеров циклогексанона, 2-циклогексил-циклогексанона, 2-циклогексил-циклогексанола и бициклогексила, так и побочных продуктов — циклогексанола и образующихся из него циклогексана и бициклогексилового эфира. Даже при самом низком давлении водорода (2 атм) главным продуктом реакции был циклогексанол (выход — 32–34%), образующийся в результате гидрирования циклогексанона. Вторыми по значениям выхода продуктами были димеры циклогексанона, содержание которых составляло около 17% и было незначи-

тельно ниже, чем при конденсации в среде азота. С увеличением давления водорода наблюдался рост выхода циклогексана и бициклогексилового эфира, в то время как выход димеров и продуктов их гидрирования—деоксигенации снижался. Поскольку гидрирование и конденсация циклогексанона происходят на различных центрах катализатора, а реакции не конкурируют друг с другом напрямую, мы предполагаем, что причиной снижения выхода димеров и продуктов на их основе стала вода, образующаяся как в ходе конденсации циклогексанола в бициклогексиловый эфир, так и в ходе дегидратации—гидриро-



**Рис. 4.** Микрофотография ПЭМ (а) и РФЭ-спектр линии высокого разрешения линии Pt 4f (б) для катализатора PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%).



**Рис. 5.** Состав продуктов конверсии циклогексанона на катализаторе PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%)-Pt(1%) в среде азота или водорода, а также при последовательной конденсации и гидрировании. Условия реакции: 10 мг катализатора, 0.4 мл циклогексанона, 100°C.

вания циклогексанола в циклогексан на сульфогруппах.

При последовательном проведении реакций конденсации циклогексанона в среде азота при 10 атм и гидрирования полученных продуктов в среде водорода при 2 атм конверсия циклогексанона составила 49%. Димеры циклогексанона были основными продуктами реакции, их выход составил 24%. Также в продуктах реакции в большом количестве присутствовали бициклогексиловый эфир (выход 12%) и циклогексан (выход 7%), образующиеся из циклогексанола. В то же время выход бициклогексила был всего 0.5% — что ниже, чем в случае проведения реакции в режиме *one-pot*. Это может быть связано с более медленной диффузией димеров циклогексанона из объема раствора к наночастицам палладия, в результате чего интенсивнее происходит реакция гидрирования циклогексанона до циклогексанола и следующие за ним реакции дегидратации—гидрирования и этерефикации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была изучена конденсация циклогексанона на сульфированных ароматических каркасах типа PAF-30-SO<sub>3</sub>H, содержащих 2.5, 5 и 7.5 мас.% серы. Наибольшую активность проявляет катализатор PAF-30-SO<sub>3</sub>H(5%), содержащий 5 мас.% серы: конверсия циклогексанона на нем за 1 ч составляет 44%, а основным продуктом реакции являются соответствующие димеры циклогексанона — 2-(1-циклогексенил)циклогексанон и циклогексилиденциклогексанон — селективность образования которых достигает 94%. Обнаружено, что катализаторы теряют активность в ходе реакции, что связано с их пассивацией образующейся водой. Также показано, что проведение реакции при температуре 150°C и выше не рекомендуется из-за гидролиза связи C—S образующейся водой, что приводит к необратимой деактивации катализатора и образованию побочных продуктов конденсации. Введение наночастиц платины (1.05 мас.%) в поры PAF-30-SO<sub>3</sub>H (5%) снижает выход продуктов конденсации до 18% за 1 ч, что связано с блокировкой части сульфогрупп наночастицами металла. При проведении реакции в среде водорода происходит как образование целевых продуктов — димеров и их гидрированных производных — так и побочных продуктов — циклогексанола, циклогексана и бициклогексилового эфира. Было показано, что максимальный выход бициклогек-

сила достигается при проведении реакции в режиме *one-pot* при низких давлениях водорода, однако даже в этом случае выход бициклогексила не превышает 2% из-за стерических ограничений при диффузии молекул димеров циклогексанона к наночастицам платины.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данное исследование выполнено в рамках государственного задания № 121031300092-6: “Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов Антон Львович является главным редактором журнала “Нефтехимия”, в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Лян Ш. — синтез экспериментальных образцов и проведение экспериментов; Куликов Л.А. — разработка методики эксперимента, обработка экспериментальных данных; Синикова Н.А. — подготовка текста статьи; Максимов А.Л. — концептуализация. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Лян Шан*, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-2410-1727>

*Куликов Леонид Андреевич*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

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

*Максимов Антон Львович*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куликова М.В., Крылова А.Ю., Крысанова К.О., Куликов А.Б., Максимов А.Л. Механизмы низкотемпературных процессов конверсии биомассы (обзор) // Наногетерогенный катализ. 2023. Т. 8. № 1. С. 3–17.  
<https://doi.org/10.56304/S241421582301001X>

2. Голубева М.А., Захарян Е.М., Максимов А.Л. Фосфиды переходных металлов (Ni, Co, Mo, W) для гидродеоксигенации продуктов переработки биомассы (обзор) // Наногетерогенный катализ. 2020. Т. 5. № 2. С. 89–111.  
<https://doi.org/10.1134/S2414215820020045>
3. Дементьева О.С., Арапова О.В., Науанов Е.Р. Современные достижения в области каталитической переработки лигнинсодержащей биомассы в ценные химические продукты (обзор) // Нефтехимия. 2024. Т. 64. № 2. С. 99–125.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242124020015>
4. Арутюнов В.С. Водородная энергетика: значение, источники, проблемы, перспективы (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 4. С. 459–470.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242122040025>  
[Arutyunov V.S. Hydrogen Energy: Significance, Sources, Problems, and Prospects (A Review) // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62, № 6. P. 583–593.  
[https://doi.org/10.1134/S0965544122040065\]](https://doi.org/10.1134/S0965544122040065)
5. Goloveshkin A.S., Lenenko N.D., Buzin M.I., Zaikovskii V.I., Naumkin A.V., Golub A. S. Organic interlayers boost the activity of MoS<sub>2</sub> toward hydrogen evolution by maintaining high 1T/2H phase ratio // Int J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 28. P. 10555–10565.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.11.240>
6. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643.  
<https://doi.org/10.1070/RCR5014>
7. Магомедова М.В., Старожицкая А.В., Галанова Е.Г., Матевосян Д.В., Егазарьянц С.В., Максимов А. Синтез жидких углеводородов из CO<sub>2</sub> в одну стадию с использованием гибридных сокристаллизованных цеолитных структур // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 6. С. 867–877.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242123060060>  
[Magomedova M.V., Starozhitskaya A.V., Galanova E.G., Matevosyan D.V., Egazaryants S.V., Maximov A.L. One-step synthesis of liquid hydrocarbons from CO<sub>2</sub> using hybrid intergrowth structure zeolites // Petrol. Chemistry. 2023. V. 63, № 10. P. 1219–1227.  
[https://doi.org/10.1134/S0965544123080091\]](https://doi.org/10.1134/S0965544123080091)
8. Панин А.А., Колесниченко Н.В., Снатенкова Ю.М., Матиевская З.М., Максимов А.Л. Гидрирование CO<sub>2</sub> в углеводороды на бифункциональных катализаторах // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 6. С. 886–895.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242123060084>
9. Дементьев К.И., Дементьева О.С., Иванцов М.И., Куликова М.В., Магомедова М.В., Максимов А.Л., Лядов А.С., Старожицкая А.В., Чудакова М.В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242122030017>
- [Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (A Review) // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 5. P. 445–474.  
[https://doi.org/10.1134/S0965544122050012\]](https://doi.org/10.1134/S0965544122050012)
10. Кузнецов Н.Ю., Максимов А.Л., Белецкая И.П. Синтез акриловой кислоты и акрилатов из CO<sub>2</sub> и этилена — тернистый путь от мечты к реальности // Успехи химии. 2024. Т. 93. № 9. RCR5147.  
<https://doi.org/10.59761/RCR5147>
11. Liu Q., Jia T., Pan L., Shen Z., Han Z., Zhang X., Zou J.J. Relationship between molecular structure and pyrolysis performance for high-energy-density fuels // Fuel. 2024. V. 358. ID130342.  
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2023.130342>
12. Wang X., Jia T., Pan L., Liu Q., Fang Y., Zou J.J., Zhang X. Review on the relationship between liquid aerospace fuel composition and their physicochemical properties // Transactions of Tianjin University. 2021. V. 27. № 2. P. 87–109.  
<https://doi.org/10.1007/S12209-020-00273-5>
13. Макарян И.А., Седов И.В., Максимов А.Л. Хранение водорода с использованием жидких органических носителей (обзор) // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 12. С. 1716–1733.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461820120038>
14. Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. Effect of surface hydrophilization on Pt/Sibunit catalytic activity in bicyclohexyl dehydrogenation in hydrogen storage application // Int J Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 12. P. 6191–6196.  
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.01.121>
15. Байгильдин И.Г., Изергина Е.А., Таланова М.Ю., Караканов Э.А., Максимов А.Л., Вутолкина А.В. Выделение водорода из газовых смесей путем его химического связывания при гидрировании ароматических соединений с использованием дисперсных Ni–Mo–сульфидных катализаторов // Наногетерогенный катализ. 2023. Т. 8. № 1. С. 46–55.  
<https://doi.org/10.56304/S2414215823010057>
16. Байгильдин И.Г., Караканов Э.А., Максимов А.Л., Вутолкина А.В. Гидрирование бифенила с использованием синтез-газа для очистки и транспортировки водорода: возможность применения дисперсных каталитических систем на основе сульфидов переходных металлов // Наногетерогенный катализ. 2021. Т. 6. № 2. С. 114–121.  
<https://doi.org/10.56304/S2414215821020027>
17. Gundekari S., Srinivasan K., Biswas B., Bhaskar T., Varkolu M. Catalytic approaches for the selective preparation of cyclohexanone from lignin-based methoxyphenols/phenols // Biomass, Biofuels, Biochemicals: Lignin Biorefinery. 2021. P. 301–327.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820294-4.00013-2>

18. Meng Q., Hou M., Liu H., Song J., Han B. Synthesis of ketones from biomass-derived feedstock // *Nature Communications*. 2017. V. 8:1. 2017. V. 8. № 1. P. 1–8.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms14190>
19. Li X., Sun J., Shao S., Hu X., Cai Y. Aldol condensation/hydrogenation for jet fuel from biomass-derived ketone platform compound in one pot // *Fuel Processing Technology*. 2021. V. 215. ID106768.  
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2021.106768>
20. Arumugam M., Kikhtyanin O., Osatiashvili A., Kyselevá V., Fila V., Paterova I., Wong K.L., Kubička D. Potassium-modified bifunctional MgAl-SBA-15 for aldol condensation of furfural and acetone // *Sustain Energy Fuels*. 2023. V. 7. № 13. P. 3047–3059.  
<https://doi.org/10.1039/D3SE00444A>
21. Shen W., Tompsett G.A., Hammond K.D., Xing R., Dogan F., Grey C.P., Conner W.C., Auerbach S.M., Huber G.W. Liquid phase aldol condensation reactions with MgO–ZrO<sub>2</sub> and shape-selective nitrogen-substituted NaY // *Appl Catal A Gen.* 2011. V. 392. № 1–2. P. 57–68.  
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2010.10.023>
22. Xu J., Li N., Yang X., Li G., Wang A., Cong Y., Wang X., Zhang T. Synthesis of diesel and jet fuel range alkanes with furfural and angelica lactone // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 9. P. 5880–5886.  
<https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.7B01992>
23. Martín A., Arribas-Yuste E., Paniagua M., Morales G., Melero J.A. Efficient self-condensation of cyclohexanone into biojet fuel precursors over sulfonic acid-modified silicas: insights on the effect of pore size and structure // *ACS Sustain Chem Eng*. 2024. V. 12. № 27. P. 10175–10185.  
<https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.4C01956>
24. Deng Q., Han P., Xu J., Zou J.J., Wang L., Zhang X. Highly controllable and selective hydroxyalkylation/alkylation of 2-methylfuran with cyclohexanone for synthesis of high-density biofuel // *Chem Eng Sci*. 2015. V. 138. P. 239–243.  
<https://doi.org/10.1016/J.CES.2015.08.025>
25. Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E. Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Molecular Catalysis*. 2022. V. 517. ID112012.  
<https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2021.112012>
26. Kulikov L., Dubiniak A., Makeeva D., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on porous aromatic frameworks synthesized by modified impregnation methods for hydrogenation of levulinic acid and its esters // *Materials Today Sustainability*. 2023. P. 100637.  
<https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2023.100637>
27. Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh I.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydroconversion of guaiacol family molecules over platinum catalysts based on porous aromatic frameworks // *Catal Letters*. 2024. P. 1–17.  
<https://doi.org/10.1007/S10562-024-04793-W>
28. Bazhenova M.A., Kulikov L.A., Makeeva D.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of lignin-based compounds over ruthenium catalysts based on sulfonated porous aromatic frameworks // *Polymers*. 2023. V. 15. № 23. ID4618.  
<https://doi.org/10.3390/POLYM15234618>
29. Куликов Л.А., Ярчак В.А., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караканов Э.А. Катализаторы эпоксидирования циклогексена на основе пористых ароматических каркасов // Нефтехимия. 2020. Т. 60, № 5. С. 701–707.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242120050160>  
[Kulikov L.A., Yarchak V.A., Zolotukhina A.V., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Cyclohexene epoxidation catalysts based on porous aromatic frameworks // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. P. 1087–1093.  
[https://doi.org/10.1134/S0965544120090169\]](https://doi.org/10.1134/S0965544120090169)
30. Akopyan A.V., Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Metal-free oxidative desulfurization catalysts based on porous aromatic frameworks // *Ind Eng Chem Res*. 2021. V. 60. № 25. P. 9049–9058.  
<https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.1C00886>
31. Куликов Л.А., Баженова М.А., Большых Ю.С., Макеева Д.А., Теренина М.В., Кардашева Ю.С., Максимов А.Л., Караканов Э.А. Алкилирование гваякола спиртами на пористых ароматических каркасах, модифицированных сульфогруппами // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 6. С. 932–941.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242122060156>  
[Kulikov L.A., Bazhenova M.A., Bolnykh Y.S., Makeeva D.A., Terenina M.V., Kardasheva Y.S., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Alkylation of guaiacol with alcohols on porous aromatic frameworks modified with sulfo groups // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. P. 1195–1203.  
[https://doi.org/10.1134/S0965544122100012\]](https://doi.org/10.1134/S0965544122100012)
32. Karakhanov E.A., Gotsyun M., Kryazheva I.S., Talanova M.Yu., Terenina M.V. Alkylation of phenol with olefins in the presence of catalysts based on mesoporous aromatic frameworks // *Russ. Chem. Bulletin*. 2017. V. 66. № 1. P. 39–46.  
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1697-8>
33. Таланова М.Ю., Ярчак В.А., Караканов Э.А. Кислотные катализаторы на основе мезопористых ароматических каркасов в альдольной конденсации фурфурола с некоторыми карбонильными соединениями // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 6. С. 800–807.  
<https://doi.org/10.1134/S0044461819060136>

34. Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2016. V. 117. № 2. P. 729–743.  
<https://doi.org/10.1007/s11144-015-0956-7>
35. Noda Y., Li K., Engler A.M., Elliott W.A., Rioux R.M. Development of a robust sulfur quantification and speciation method for SBA-15-supported sulfonic acid catalysts // Catal Sci Technol. 2016. V. 6. № 15. P. 5961–5971.  
<https://doi.org/10.1039/C6CY00292G>
36. Nimmanwudipong T., Runnebaum R.C., Tay K., Block D.E., Gates B.C. Cyclohexanone conversion catalyzed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Evidence of oxygen removal and coupling reactions // Catal Letters. 2011. V. 141. № 8. P. 1072–1078.  
<https://doi.org/10.1007/S10562-011-0659-2>
37. Zou Z., Yu Z., Guan W., Liu Y., Yao Y., Han Y., Li G., Wang A., Cong Y., Liang X., Zhang T., Li N. Selective production of methylindan and tetralin with xylose or hemicellulose // Nature Communications 2024 15:1. 2024. V. 15. № 1. P. 1–12.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-48101-x>
38. Chen Y., Yuan S., Yin H., Chen Z., Mao C. Kinetics of the reversible dimerization reaction of cyclohexanone over  $\gamma$ -alumina catalyst // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2011. V. 102. № 1. P. 183–194.  
<https://doi.org/10.1007/S11144-010-0250-7>
39. Aragón J.M., Vegas J.M. R., Jodra L.G. Self-Condensation of cyclohexanone catalyzed by Amberlyst-15. study of diffusional resistances and deactivation of the catalyst // Ind Eng Chem Res. 1994. V. 33. № 3. P. 592–599.  
<https://doi.org/10.1021/IE00027A016>

УДК 66.088+66.092.088+66.097.3+544.556

## ПОЛУЧЕНИЕ СО И СН<sub>4</sub> ПО РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ СО<sub>2</sub> В УСЛОВИЯХ КАТАЛИЗА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2024 г. О. В. Голубев\*, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева РАН,

Москва, 119991 Россия

\*E-mail: golubev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 22 октября 2024 г.

После доработки 24 декабря 2024 г.

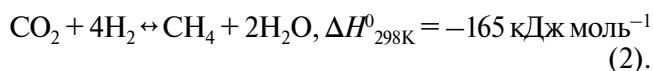
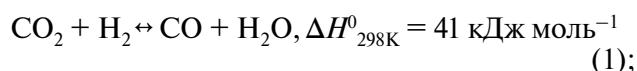
Принята в печать 26 декабря 2024 г.

Исследован процесс гидрирования CO<sub>2</sub> в плазме барьерного разряда с использованием катализаторов на основе микро- и мезопористых материалов. Катализаторы синтезированы методом пропитки носителей, содержащих цеолиты типов MFI и MTW, а также мезопористый материал SBA-15. Полученные катализаторы исследованы физико-химическими методами анализа (низкотемпературная адсорбция–десорбция N<sub>2</sub>, термопрограммированная десорбция NH<sub>3</sub>, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофазовый анализ). Установлено, что повышение селективности по CH<sub>4</sub> (до 87%) достигается в присутствии цеолитсодержащих катализаторов с низкой кислотностью. В присутствии катализаторов, содержащих мезопористый материал SBA-15, повышаются конверсия CO<sub>2</sub> (с 24 до 33%) и выход CO, однако реакция метанирования CO<sub>2</sub> не протекает (селективность по CH<sub>4</sub> составляет < 2.5%).

**Ключевые слова:** гидрирование CO<sub>2</sub>, катализ в плазме, цеолитсодержащие катализаторы, барьерный разряд

DOI: 10.31857/S0028242124060065, EDN: MFFIMF

Переработка диоксида углерода с целью получения ценного химического сырья — перспективный способ смягчения последствий изменения климата и сокращения выбросов парниковых газов. Привлекательным способом превращения CO<sub>2</sub> является его гидрирование по реакции, в результате которой могут образовываться как CO, так и CH<sub>4</sub>:



Получение CH<sub>4</sub> путем гидрирования CO<sub>2</sub> по реакции (2) носит название реакции Сабатье [1]. Данная реакция может протекать при относительно невысоких температурах (25–400°C), однако при низкой температуре существуют кинетические ограничения, препятствующие промышленному применению данной реакции [2].

Для преодоления кинетического барьера повышают температуру процесса и используют катализаторы, содержащие, преимущественно переходные металлы (Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pt, Pd, W, Mo), нанесенные на различные оксидные носители (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>) [3]. Основным недостатком термокатализитического процесса гидрирования CO<sub>2</sub> является дезактивация катализатора, которая может быть вызвана, среди прочих факторов, спеканием активных частиц катализатора и отложением кокса на его поверхности, что приводит к необходимости поиска альтернативных подходов к активации смеси CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> [2]. Среди таких подходов выделяют фотокатализитический [4], электрохимический [5], биокатализитический [6], а также плазменно-катализитический.

Метод катализа в плазме сочетает преимущества плазменной технологии и традиционного катализа, что приводит к повышению селективности процесса и его эффективности.

Плазма — ионизированный газ, в котором содержатся электроны, ионы и нейтральные частицы. Применительно к конверсии  $\text{CO}_2$  плазменная активация позволяет преодолеть термодинамические ограничения и способствует разрыву связей C—O в молекуле при значительно более низких температурах и при атмосферном давлении. В то же время использование катализаторов способствует преодолению кинетического барьера и позволяет регулировать селективность по продуктам. Как и в традиционном термокатализитическом процессе гидрирования  $\text{CO}_2$ , используют катализаторы, содержащие в составе Ni [7–14], Co [15–17], Pt [18] и Cu [19]. Как сообщается, Ni-катализаторы проявляют высокую активность в гидрировании  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$ , в то время как Cu-содержащие катализаторы могут использоваться для селективного гидрирования  $\text{CO}_2$  до метанола или других окисиленов [20, 21]. Известно также, что введение оксида церия повышает степень адсорбции  $\text{CO}_2$  на поверхности катализатора, что способствует повышению конверсии  $\text{CO}_2$ . В качестве носителей катализаторов обычно применяют пористые материалы, причем в зависимости от размера пор взаимодействие частиц плазмы с катализатором может различаться. Показано, что в ряде случаев использование мезопористых катализаторов может повышать эффективность гидрирования  $\text{CO}_2$  [9]. Подбор носителя и активной фазы катализатора значительно влияет на селективность и эффективность процесса гидрирования  $\text{CO}_2$ .

В данной работе синтезированы и исследованы катализаторы на основе микропористых (цеолиты MFI и MTW) и мезопористых (материал SBA-15) носителей с нанесенными металлами: Co, Ni, Ce, Mg. Выбор цеолитов MTW и MFI был обусловлен различием их структурных, пористых и кислотных характеристик, что может приводить к различным путям взаимодействия молекул  $\text{CO}_2$  с поверхностью катализатора. Насколько известно из литературных данных, исследования цеолита типа MTW в процессе плазменно-катализитического гидрирования  $\text{CO}_2$  не проводилось. В работе также исследованы катализаторы на основе мезопористого материала SBA-15 (который является широкопористым аналогом структурированных цеолитов) для выявления зависимости ключевых показателей процесса от размера пор носителя.

Цель работы — исследование эффективности процесса каталитического гидрирования  $\text{CO}_2$  в плазме барьерного разряда и выявление закономерностей распределения продуктов реакции в зависимости от типа используемого носителя и наносимых металлов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Синтез катализаторов

Для получения катализаторов были использованы следующие материалы и реагенты: цеолиты типа MFI (не менее 90%, ПАО “НЗХК”) и MTW (синтезирован по методике [22]), мезопористый материал SBA-15 (синтезирован по методике [23]), бёмит марки Pural SB ( $\text{AlO(OH)}$ , 99%, Sasol),  $\text{HNO}_3$  (65 мас.%, ООО “НеваРеактив”), никель азотнокислый шестиводный (ч.д.а., АО “Вектон”), кобальт уксуснокислый четырехводный (ч., АО “Вектон”), магний азотнокислый шестиводный (ч.д.а., АО “Ленреактив”), церий(III) азотнокислый шестиводный (х.ч., ООО “Центр технологий “Лантан”).

Гранулированный носитель получали следующим образом: порцию цеолита или мезопористого материала смешивали с порцией порошка бёмита, тщательно перетирали в ступке, затем пептизировали смесь 0.1 М  $\text{HNO}_3$  до образования пластичной массы. После этого смесь экструдировали через фильтру диаметром 1.5 мм. Полученные экструдаты высушивали на воздухе при комнатной температуре и дробили на гранулы размером 0.8–1.5 мм. Гранулы высушивали в сушильном шкафу при 60, 80 и 110°C по 2 ч, после чего прокаливали в муфельной печи при 550°C (подъем температуры 6 ч, выдержка 4 ч).

Приготовление катализаторов осуществляли методом пропитки по влагоемкости. Для этого расчетное количество соли металла растворяли в дистиллированной воде. Пропиточный раствор прибавляли к носителю небольшими порциями при перемешивании. После полного поглощения раствора в порах носителя гранулы просушивали при температуре 60, 80 и 110°C, после чего прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 400°C (подъем 4 ч, выдержка 4 ч). Непосредственно перед проведением плазменно-катализитических экспериментов катализаторы восстанавливали в токе  $\text{H}_2$  в трубчатой печи при температуре 450°C в течение 2 ч.

### Физико-химический анализ катализаторов

Текстурные характеристики ( $S_{\text{БЭТ}}$ ,  $V_{\text{пор}}$ ,  $d_{\text{пор}}$ ) полученных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub> на приборе Belsorp miniX (Microtrac MRB, Япония). Перед анализом образец дегазировали при  $T = 250^{\circ}\text{C}$  и  $P = 10$  Па в течение 24 ч. Для расчета площади поверхности применяли теорию Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в диапазоне относительных давлений ( $P/P_0$ ) = 0.05–0.20. Общий объем пор рассчитывали по количеству адсорбированного N<sub>2</sub> при  $P/P_0 = 0.95$ . Для определения диаметра пор по ветви десорбции применяли метод Барретта–Джойнера–Халенды. Рентгенограммы образцов регистрировали в диапазоне  $2\theta = 10^{\circ}–90^{\circ}$  с помощью дифрактометра Tongda (Китай) TD-3700 (CuK<sub>α</sub>-излучение). Идентификацию дифрактограмм проводили по базе данных PDF-2 ICDD. Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) проводили на электронном спектрометре “PREVAC EA15” (Польша). В качестве источника первичного излучения использовали AlK<sub>α</sub> ( $h\nu = 1486.74$  эВ, 150 Вт). Деконволюцию пиков проводили с помощью программы PeakFit с вычитанием фона Ширли и последующей подгонкой к функциям Фойгта. Содержание элементов (Ni, Co, Ce и Mg) определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе ARL Perform'x Sequential XRF (Швейцария), оснащенном рентгеновской трубкой мощностью 2500 Вт. Кислотные свойства катализаторов оценивали методом NH<sub>3</sub>-температурной программирующей десорбции (NH<sub>3</sub>-ТПД) на оборудовании УСГА-101 (ООО “Унисит”, Россия). Образец массой 0.15–0.2 г нагревали в токе He (марка А, ООО “Московский газоперерабатывающий завод”) при температуре 512°C на протяжении 40 мин для удаления

с поверхности адсорбированных молекул H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>. После этого образцы были насыщены газовой смесью на основе NH<sub>3</sub> (5% NH<sub>3</sub>, 95% He, ООО “НИИ КМ”) при температуре 60°C на протяжении 24 мин. Анализ проводили в токе He в температурном интервале 100–600°C при нагреве со скоростью 7°C/мин. Десорбированный NH<sub>3</sub> определяли при помощи детектора по теплопроводности.

### Плазменно-катализитические эксперименты

Исследование активности полученных образцов проводили с использованием лабораторной плазменно-катализитической установки (рис. 1).

Установка состояла из блока ввода газов (газовых баллонов, из которых газ поступал на регулятор расхода газа), реактора с высоковольтным источником питания, и блока измерительных приборов. В качестве реактора использовалась кварцевая трубка диаметром 16 мм, толщиной стенок 2 мм и длиной 160 мм. Высоковольтным и заземляющим электродом служили стальная сетка из нержавеющей стали и стальной стержень ( $d = 8$  мм) с винтовой нарезкой соответственно. Газы из баллонов подавались в реактор с соотношением: 8 об.% CO<sub>2</sub>–32 об.% H<sub>2</sub>–60 об.% Ar с помощью регуляторов РРГ-20 (ООО “Элточприбор”, Россия). Скорость подачи газовой смеси составляла 74 мл/мин. Отношение газа (CO<sub>2</sub>) к катализатору составляло 0.355 Нл/(ч·г(кат.)). Катализатор массой 1 г помещали в область между электродами и фиксировали минеральной ватой. Высоковольтный источник питания генерировал синусоидальный сигнал с напряжением ~4 кВ и частотой 23 кГц. Регистрацию электрических сигналов (тока и напряжения) осуществляли с помощью осциллографа Tektronix TDS2012B (США).

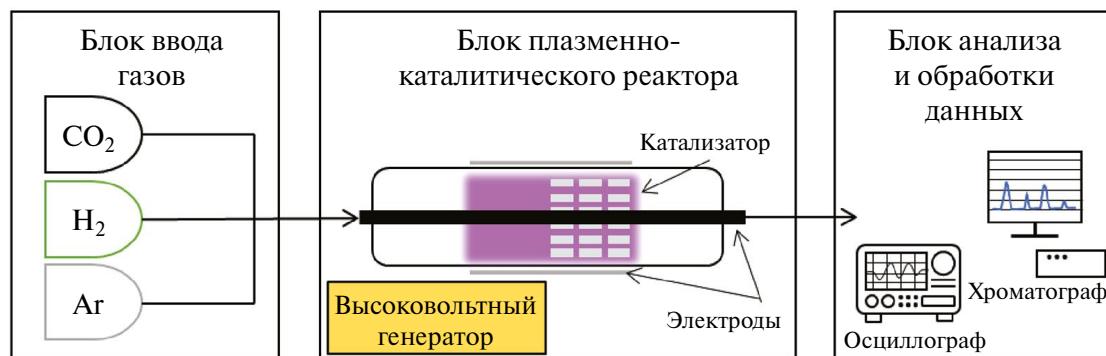


Рис. 1. Схема плазменно-катализитической установки.

По площади фигур Лиссажу рассчитывали поглощенную мощность плазмы по следующему уравнению:

$$P = fW = fC_n A, \quad (1)$$

где  $C_n$  — емкость конденсатора, подключенного последовательно с реактором,  $f$  — частота приложенного напряжения,  $A$  — площадь фигуры Лиссажу.

Газообразные продукты реакции ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) вместе с исходной смесью ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) анализировали на газовом хроматографе ПИА (ООО “НПФ “МЭМС”, Россия) с детектором по теплопроводности. Хроматограф был оснащен колонкой с адсорбентом Hayesep N длиной 2 м (для определения  $\text{CO}_2$ ) и колонкой с молекулярными ситами 13 Å длиной 2 м (для определения  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ ). Содержание  $\text{Ar}$  в газовой смеси не определяли, поскольку при проведении газохроматографического анализа он смешивался с  $\text{Ar}$ , который выступал в качестве газа-носителя в хроматографе. Конверсию  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  рассчитывали как:

$$X(\text{газа})(\%) = \frac{v(\text{газа})_{\text{на входе}} - v(\text{газа})_{\text{на выходе}}}{v(\text{газа})_{\text{на входе}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где  $v(\text{газа})_{\text{на входе}}$  — количество  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2$ ), поданного в реактор,  $v(\text{газа})_{\text{на выходе}}$  — количество  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2$ ) в выходящем потоке.

Селективность по продуктам ( $\text{CO}$  или  $\text{CH}_4$ ) рассчитывали как:

$$S(\text{продукта})(\%) = \frac{v(\text{продукта})_{\text{на выходе}}}{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}} - v(\text{CO}_2)_{\text{на выходе}}} \times 100\%. \quad (3)$$

Выход продукта ( $\text{CO}$  или  $\text{CH}_4$ ) реакции рассчитывали как:

$$Y(\text{продукта})(\%) = \frac{v(\text{продукта})_{\text{на выходе}}}{v(\text{CO}_2)_{\text{на входе}}} \times 100\%. \quad (4)$$

Энергетическая эффективность процесса  $\eta$  рассчитывали как:

$$\eta \left( \frac{\text{ммоль}}{\text{кДж}} \right) = \frac{X(\text{CO}_2)}{P} \times \frac{1000}{60}, \quad (5)$$

где  $X(\text{CO}_2)$  — конверсия  $\text{CO}_2$ ,  $P$  — приложенная мощность.

Оптический спектр барьерного разряда регистрировали с использованием спектрометра AvaSpec-3628 (Avantes B.V., Нидерланды) (диапазон длин волн 172–744 нм), спектральное разрешение 1 нм. Обработку спектров проводили с использованием программного обеспечения “Specair-3.0”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические характеристики катализаторов

Синтезированные катализаторы были охарактеризованы физико-химическими методами анализа. Из анализа характеристик поверхности (табл. 1) следует, что катализаторы обладали высокой удельной площадью поверхности и средним диаметром пор в диапазоне 5–9 нм. Образцы на основе материала SBA-15 характеризовались большей величиной объема пор вследствие наличия мезопор в структуре материала, что подтверждается изотермой адсорбции (рис. 2). Как видно на рисунке, изотермы адсорбции, полученные при анализе катализаторов на основе материала SBA-15, принадлежат к IV типу с характерной для мезопористых материалов петлей гистерезиса, что подтверждает сохранение мезопористой структуры при синтезе катализаторов на основе материала SBA-15. В то же время изотермы адсорбции, полученные при анализе катализаторов на основе цеолитов, преимущественно относятся к типу II, что характерно для микропористых материалов.

Для анализа электронного состояния атомов на поверхности образцов было проведено регистрация рентгеновских фотоэлектронных спектров атомов Ce (3d) и Ni (2p). Как следует из результатов анализа (рис. 3), на спектре Ce3d после деконволюции присутствуют следующие пики:  $u'''(917 \text{ эВ})$ ,  $u''(907 \text{ эВ})$ ,  $u(901 \text{ эВ})$ ,  $v'''(898 \text{ эВ})$ ,  $v''(888 \text{ эВ})$ ,  $v(882 \text{ эВ})$ , которые относятся к  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{CeO}_2$ ), и пики  $u'(904 \text{ эВ})$ ,  $u_0(898 \text{ эВ})$ ,  $v'(885 \text{ эВ})$ ,  $v_0(880 \text{ эВ})$ , которые относятся к  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ). Исходя из площадей пиков  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  рассчитывалось содержание кислородных вакансий (Ov) как соотношение  $[\text{Ov}] = \text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ . Как следует из рассчитанных данных, содержание Ov составляло 0.36–0.37 во всех образцах, за исключением CoCeMFI, в котором рассчитанное коли-

**Таблица 1.** Текстурные характеристики синтезированных образцов и содержание оксидов металлов

Образец	Текстурные характеристики			Содержание оксидов металлов, мас.%			
	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>пор</sub> , нм	CeO <sub>2</sub>	NiO	CoO	MgO
CoCeMFI	261	0.2	6.9	4.9	—	6.5	—
CoCeMTW	165	0.17	9	4.9	—	8.1	—
NiCeMFI	255	0.2	6.6	5.2	7	—	—
NiCeMTW	159	0.15	8.4	4.9	6.3	—	—
NiCeSBA	294	0.5	5.4	4.6	6.1	—	—
NiMgSBA	240	0.4	6.3	—	5.2	—	8.9

чество Ov составляло 0.43. Следует отметить, что содержание CeO<sub>2</sub> в образце NiCeSBA было наименьшим (исходя из суммарной площади пиков) среди всех образцов. Предположительно это связано с мезопористой структурой материала носителя (SBA-15) и частичным внедрением CeO<sub>2</sub> внутрь пор. Исходя из спектральных данных, Ni в основном содержался в образцах в степени окисления 2+.

Кислотные свойства катализаторов были исследованы методом термопрограммируемой десорбции NH<sub>3</sub>. По результатам анализа (рис. 4а) выявлено, что наибольшее содержание кислотных центров характерно для образцов на основе цеолита MFI как цеолита с сильно выраженным кислотными свойствами. Наименьшей кислотностью характеризовались образцы на основе цеолита MTW. Следует отметить, что образцы на основе мезопористого материала SBA-15 характеризовались большим содержанием кислотных центров, в отличие от цеолитсодержащих катализаторов CoCeMTW и NiCeMTW, что может быть связано с вкладом кислотных центров Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который входил в состав носителя в качестве связующего компонента. По данным рентгенофазового анализа (рис. 4б) установлено, что структура цеолитов не претерпевает изменений в процессе синтеза катализаторов (сигналы в области 2θ = 10°–27°). Полосы, характерные для фазы CeO<sub>2</sub>, значительно уширены, что не позволяет оценить размер кристаллитов и может свидетельствовать о равномерном распределении данной фазы на поверхности носителя.

### Плазменно-катализитические эксперименты

Гидрирование CO<sub>2</sub> в плазме барьерного разряда проводили с использованием всех синтезированных образцов катализаторов. В качест-

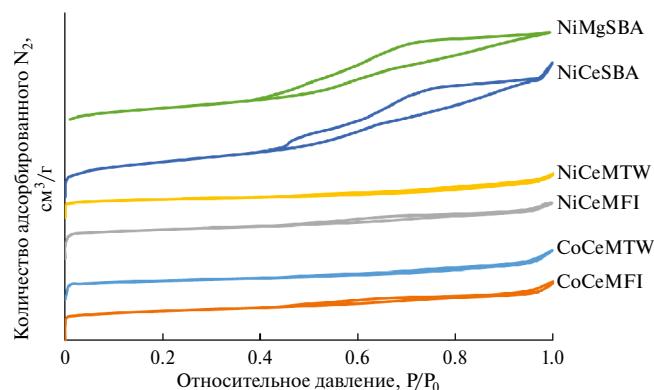
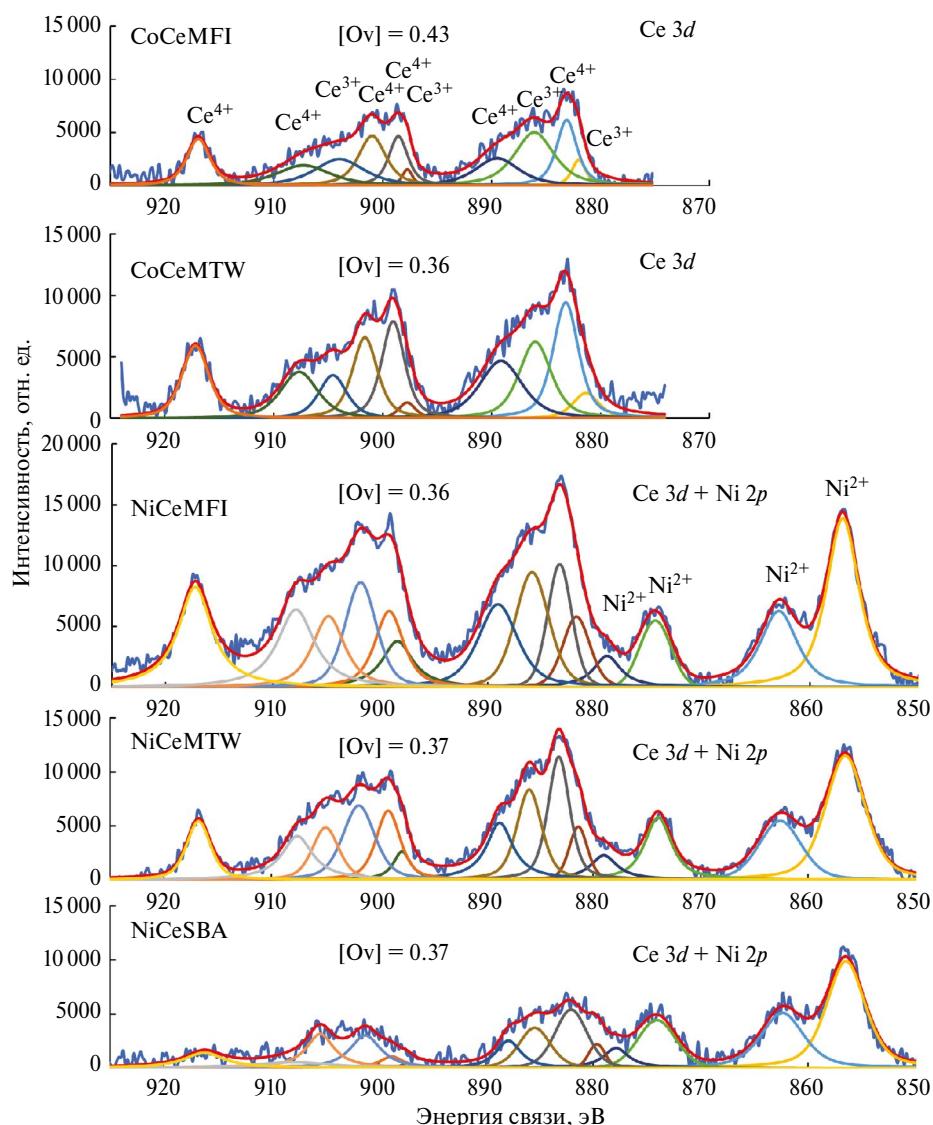
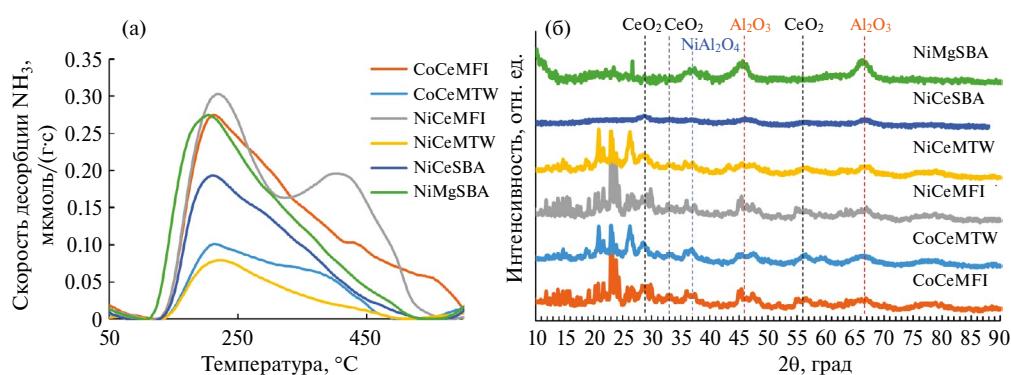


Рис. 2. Изотермы адсорбции синтезированных образцов катализаторов.

ве опыта сравнения проводили реакцию без использования катализатора. Как следует из полученных данных, конверсия CO<sub>2</sub> в плазмохимическом процессе без использования катализатора составляла 24% (рис. 5а), а основным продуктом реакции являлся CO. В продуктах реакции отсутствовал CH<sub>4</sub> ( $S(CH_4) = 0\%$ ), что свидетельствует о протекании реакции гидрирования CO<sub>2</sub> с участием эквимолярного количества H<sub>2</sub> в соответствии с уравнением (1). При использовании Co-содержащих катализаторов на основе цеолитов MFI и MTW наблюдалось незначительное повышение селективности по CH<sub>4</sub> в случае образца CoCeMFI, а в случае катализатора CoCeMTW селективность по CH<sub>4</sub> составляла 21%. Было выдвинуто предположение о связи данного факта с различием в кислотных свойствах цеолитов, и данная закономерность подтверждалась при сравнении эффективности процесса с использованием образцов NiCeMFI и NiCeMTW. В присутствии образца NiCeMTW наблюдалось резкое повышение селективности по CH<sub>4</sub> ( $S(CH_4) = 88\%$ ) и снижение селектив-



**Рис. 3.** Рентгенофотоэлектронные спектры синтезированных образцов катализаторов. Синяя линия — экспериментальные данные, красная линия — аппроксимирующий спектр.



**Рис. 4.** Кривые NH<sub>3</sub>—ТПД (а) и рентгенограммы (б) синтезированных образцов катализаторов.

ности по CO (рис. 5б). Из данных литературы известно, что с повышением соотношения Si/Al в цеолите снижается сродство к молекулам H<sub>2</sub>O, присутствие которых на поверхности цеолита может снижать активность катализатора в реакции метанации CO<sub>2</sub> [10]. Исходя из данных рентгенофлуоресцентного анализа исходных цеолитов MFI и MTW, было рассчитано соотношение Si/Al, которое составило 40 и 280 соответственно. Это подтвердило гипотезу о связи роста селективности по CH<sub>4</sub> с уменьшением кислотных свойств цеолитсодержащих катализаторов.

При использовании Ni–Ce-катализатора на основе мезопористого материала SBA-15, достигается повышение выхода CO, в сравнении с процессом без использования катализатора или в присутствии цеолитсодержащих образцов. Основным продуктом реакции в присутствии образца NiCeSBA являлся CO, при этом CH<sub>4</sub> в продуктах реакции не наблюдали. В присутствии образца NiMgSBA конверсия CO<sub>2</sub> и выход CO максимальны, среди всех исследованных образцов (рис. 5в), что может быть связано с повышением адсорбции CO<sub>2</sub> вследствие наличия основных центров MgO, а также мезопористой структуры материала SBA-15. Можно заключить, что используемые катализаторы на основе мезопористого материала SBA-15 были эффективны в реакции гидрирования CO<sub>2</sub> до CO, но не про-

являют активность в реакции метанации CO<sub>2</sub>.

Для *in situ* характеризации процесса гидрирования CO<sub>2</sub>, была проведена регистрация оптических спектров в видимом диапазоне длин волн. Для регистрации спектров конструкция реактора была изменена: материал внешнего электрода был заменен на медную фольгу; на поверхности электрода было вырезано отверстие (рис. 6а). Спектры регистрировали в разных областях: в области разряда до катализатора и в слое катализатора. На обзорном спектре (рис. 6б) наблюдаются полосы второй положительной системы N<sub>2</sub> (два максимума при 336 и 357 нм). Появление данных линий на спектре связано с излучением вне ректора по окружности отверстия во внешнем электроде. За исключением N<sub>2</sub>, остальные атомарные линии на спектрах характерны для Ar, при этом выделяются две линии с наибольшей интенсивностью: 750.4 и 844.7 нм (рис. 6в). При регистрации спектра в зоне катализатора интенсивность линии 750.4 нм резко снижается, что связано со значительным снижением интенсивности свечения разряда в области расположения катализатора в реакторе (рис. 6г). Следует отметить, что сигналов, соответствующих другим атомам, помимо указанных N<sub>2</sub> и Ar, в спектрах не наблюдалось. По всей видимости, концентрация диссоциированных молекул H<sub>2</sub> была мала вследствие относительно невысокой поглоща-

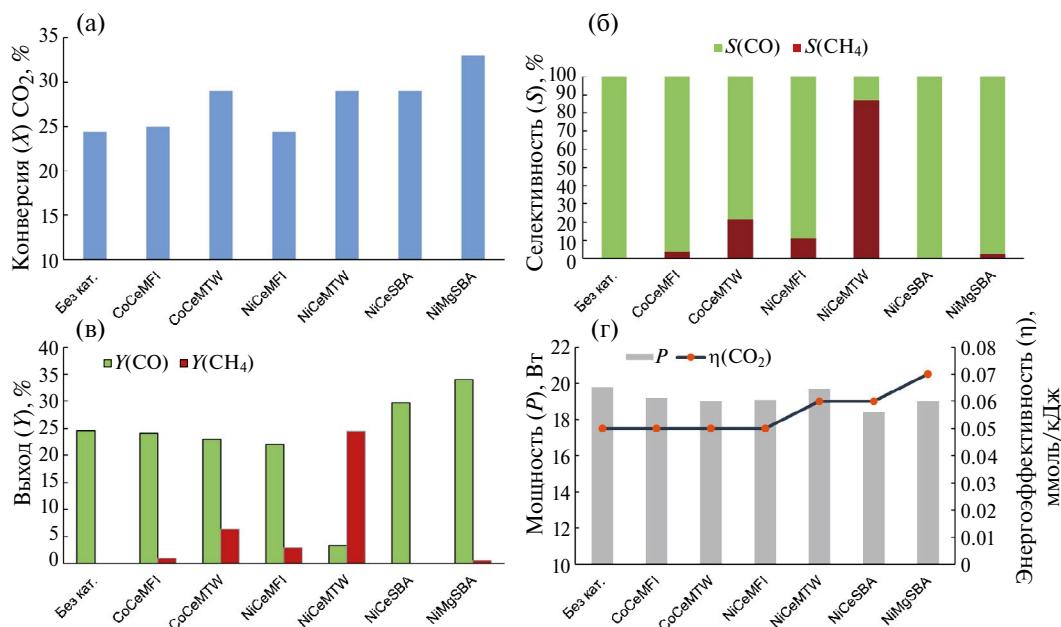


Рис. 5. Результаты плазменно-катализитического гидрирования CO<sub>2</sub>: а) конверсия реагентов; б) селективность по CO/CH<sub>4</sub>; в) выход CO/CH<sub>4</sub>; г) мощность и энергоэффективность.

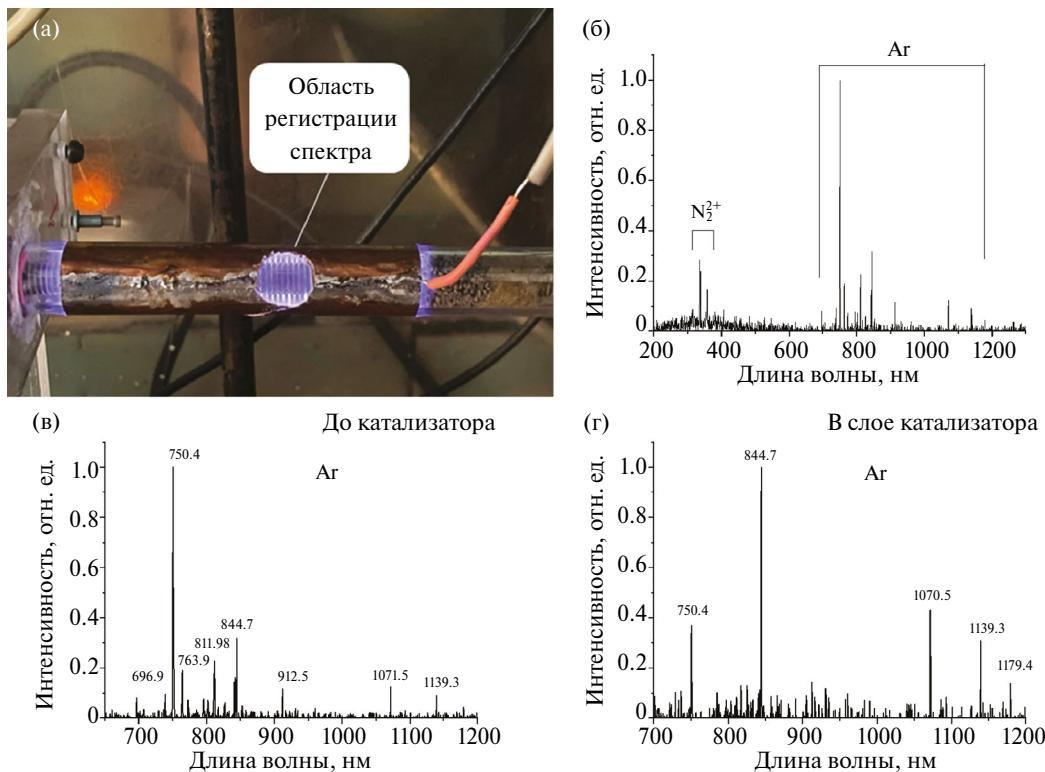


Рис. 6. Конструкция реактора барьерного разряда: а) регистрация оптических спектров; б) обзорный спектр; в) спектр области вне зоны катализатора; г) спектр области слоя катализатора.

мой мощности в реакторе ( $\sim 20$  Вт). Таким образом, для детектирования промежуточных частиц необходимо повышать мощность разряда, а также снижать содержание Ar в смеси.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плазменно-катализитическое гидрирование  $\text{CO}_2$  — перспективный способ утилизации  $\text{CO}_2$  с получением различных продуктов, таких как CO и  $\text{CH}_4$ . При плазмохимическом гидрировании  $\text{CO}_2$  без использования катализатора основным продуктом реакции является CO, а образования  $\text{CH}_4$  не наблюдается. Варьировать селективность по продуктам реакции возможно при использовании катализаторов с заданными свойствами и с определенным составом. Установлено, что при использовании катализаторов на основе цеолитов селективность по  $\text{CH}_4$  можно повысить до 88%, при этом селективность по продуктам сильно зависит от кислотности катализаторов. Так, при использовании в качестве носителя катализатора сильнокислотного цеолита типа MFI достигается незначительное увеличение селективности и выхода по  $\text{CH}_4$ , в то время как при использовании цеолита типа MTW селективность

по  $\text{CH}_4$  резко возрастает. Введение в состав носителя мезопористого материала SBA-15 изменяло пористые характеристики катализаторов, а также приводило к повышению конверсии  $\text{CO}_2$ , однако не приводило к повышению селективности по  $\text{CH}_4$ . Полученные результаты могут быть использованы при дальнейшей разработке катализаторов для эффективной плазмохимической переработки диоксида углерода в компоненты нефтехимического сырья.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Д. Е. Цаплина за представление образцов цеолитов MTW и MFI. Авторы благодарят Т. С. Батукаева за помощь в регистрации и интерпретации оптических спектров.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов является главным редактором журнала “Нефтехимия”. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Голубев Олег Владимирович*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8558-3094>

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vogt C., Monai M., Kramer G.J., Weckhuysen B.M.* The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space // *Nat. Catal.* 2019. V. 2. № 3. P. 188–197.  
<https://doi.org/10.1038/s41929-019-0244-4>
2. *Fan W.K., Tahir M.* Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable methane: A review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 4. ID105460.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>
3. *Gao J., Liu Q., Gu F., Liu B., Zhon, Z., Su F.* Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 22759–22776.  
<https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>
4. *Tahir M., Tahir B.* Constructing a stable 2D/2D heterojunction of oxygen-cluster-modified Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX cocatalyst with proton-rich C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for highly efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> methanation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59(21). P. 9841–9857.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00193>
5. *Manthiram K., Beberwyck B.J., Alivisatos A.P.* Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136 № 38. P. 13319–13325.  
<https://doi.org/10.1021/ja5065284>
6. *Alitalo A., Niskanen M., Aura E.* Biocatalytic methanation of hydrogen and carbon dioxide in a fixed bed bioreactor // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 196. P. 600–605.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.021>
7. *Chen H., Goodarzi F., Mu Y., Chansai S., Mielby J.J., Mao B., Sooknoi T., Hardacre C., Kegnæs S., Fan X.* Effect of metal dispersion and support structure of Ni/silicalite-1 catalysts on non-thermal plasma (NTP) activated CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Appl. Catal. B Environ.* 2020. V. 272. ID119013.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119013>
8. *Ahmad F., Lovell E.C., Masood H., Cullen P.J., Ostrikov K.K., Scott J.A., Amal R.* Low-temperature CO<sub>2</sub> methanation: Synergistic effects in plasma–Ni hybrid catalytic system // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. P. 1888–1898.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06180>.
9. *Chen H., Mu Y., Shao Y., Chansai S., Xiang H., Jiao Y., Hardacre C., Fan X.* Nonthermal plasma (NTP) activated metal–organic frameworks (MOFs) catalyst for catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation // *AIChE J.* 2020. V. 66. ID e16853.  
<https://doi.org/10.1002/aic.16853>
10. *Bacariza M.C., Biset-Peiró M., Graça I., Guilera J., Morante J., Lopes J.M., Andreu T., Henriques C.* DBD plasma-assisted CO<sub>2</sub> methanation using zeolite-based catalysts: Structure composition–reactivity approach and effect of Ce as promoter // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2018. V. 26. P. 202–211.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.013>
11. *Biset-Peiró M., Guilera J., Zhang T., Arbiol J., Andreu T.* On the role of ceria in Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> plasma methanation // *Appl. Catal. A Gen.* 2019. V. 575. P. 223–229.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.02.028>
12. *Chen H., Mu Y., Shao Y., Chansai S., Xu S., Steere C.E., Xiang H., Zhang R., Jiao Y., Hardacre C., Fan X.* Coupling non-thermal plasma with Ni catalysts supported on BETA zeolite for catalytic CO<sub>2</sub> methanation // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 4135–4145.  
<https://doi.org/10.1039/C9CY00590K>
13. *Mikhail M., Da Costa P., Amouroux J., Cavadias S., Tatoulian M., Ognier S., Gálvez M.E.* Effect of Na and K impurities on the performance of Ni/CeZrO<sub>x</sub> catalysts in DBD plasma–catalytic CO<sub>2</sub> methanation // *Fuel.* 2021. V. 306. ID121639.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121639>
14. *Mu Y., Xu S., Shao Y., Chen H., Hardacre C., Fan X.* Kinetic study of nonthermal plasma activated catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ni supported on silica catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59(20). P. 9478–9487.  
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01477>
15. *Wang J., Wang X., AlQahtani M.S., Knecht S.D., Bil'en S.G., Chu W., Song C.* Synergetic effect of non-thermal plasma and supported cobalt catalyst in plasma-enhanced CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 451. ID138661.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138661>
16. *Lan L., Wang A., Wang Y.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to lower hydrocarbons over ZSM-5-supported catalysts in a dielectric-barrier discharge plasma reactor // *Catal. Commun.* 2019. V. 130. ID105761.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105761>

17. Wang J., AlQahtani, M.S., Wang X., Knecht S.D., Bilén S.G., Song C., Chu W. One-step plasma-enabled catalytic carbon dioxide hydrogenation to higher hydrocarbons: Significance of catalyst-bed configuration // *Green Chem.* 2021. V. 23. P. 1642–1647. <https://doi.org/10.1039/D0GC03779F>
18. Men Y.-L., Liu Y., Wang Q., Luo Z.-H., Shao S., Li Y.-B., Pan Y.-X. Highly dispersed Pt-based catalysts for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol at atmospheric pressure // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 200. P. 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.02.004>
19. Xiao S., Zhang Y., Gao P., Zhong L., Li X., Zhang Z., Wang H., Wei W., Sun Y. Highly efficient Cu-based catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol // *Catal. Today.* 2017. V. 281. P. 327–336. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.004>
20. Du J., Zong L., Zhang S., Gao Y., Dou L., Pan J., Shao T. Numerical investigation on the heterogeneous pulsed dielectric barrier discharge plasma catalysis for CO<sub>2</sub> hydrogenation at atmospheric pressure: Effects of Ni and Cu catalysts on the selectivity conversions to CH<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>OH // *Plasma Process Polym.* 2022. V. 19(2). ID2100111. <https://doi.org/10.1002/ppap.202100111>
21. Michiels R., Engelmann Y., Bogaerts A. Plasma catalysis for CO<sub>2</sub> hydrogenation: unlocking new pathways toward CH<sub>3</sub>OH // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124(47). P. 25859–25872. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07632>
22. Цаплин Д.Е., Макеева Д.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караканов Э.А. Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этианоламинов // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 12. С. 1729–1734. <https://doi.org/10.1134/S004446181812006X>  
[Tsaplin D.E., Makeeva D.A., Kulikov L.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Synthesis of ZSM-12 zeolites with new templates based on salts of ethanolamines // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 12. P. 1957–1962. [https://doi.org/10.1134/S1070427218120066\]](https://doi.org/10.1134/S1070427218120066)
23. Meynen V., Cool P., Vansant E.F. Verified syntheses of mesoporous materials // *Microporous. Mesoporous. Mater.* 2009. V. 125. P. 170–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046>

## ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ И МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА Ni–Mo–W-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ОТ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА СУЛЬФИДИРОВАНИЯ

© 2024 г. П. П. Мухачева\*, К. А. Надеина, Ю. В. Ватутина, С. В. Будуква,  
В. П. Пахарукова, М. А. Панафидин, Е. Ю. Герасимов,  
О. В. Климов, А. С. Носков

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия  
\*E-mail: mpp@catalysis.ru

Поступила в редакцию 9 октября 2024 г.

После доработки 12 ноября 2024 г.

Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Проведено исследование воздействия условий сульфидирования гранулированных массивных Ni–Mo–W-катализаторов на формирование активного компонента и на активность образцов в целевых реакциях гидроочистки. В работе в процессе жидкотвердого сульфидирования варьировали температуру (240–340°C), давление (3.8–6.0 МПа) и длительность процесса (8–32 ч). В качестве образца сравнения был исследован катализатор, сульфидированный газофазно в токе сероводорода. Для оценки воздействия условий сульфидирования на формирование активного компонента образцы катализаторов исследовали методами РФА, РФЭС и ПЭМ ВР. Для оценки активности катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования проводили тестирование в гидроочистке прямогонной дизельной фракции. Установлено, что увеличение длительности жидкотвердого сульфидирования на низкотемпературной (240°C) и высокотемпературной (340°C) стадиях до 16 ч при прочих равных условиях (ОСПС – 2 ч<sup>-1</sup>, Р – 3.8 МПа, Н<sub>2</sub>/сыре – 300 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>) приводит к снижению остаточного содержания серы в 1.5 раза. При повышенном давлении водорода (6.0 МПа) и/или при увеличении соотношения Н<sub>2</sub>/сыре до 800 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> на стадии сульфидирования катализатора отмечается заметное снижение активности в процессе гидроочистки – остаточное содержание серы увеличивается в 1.4–2.1 раза. Установлено, что наиболее активный катализатор, сульфидированный жидкотвердно, содержит большее количество металлов в наиболее активном состоянии – 100% Mo<sup>4+</sup> и 88.5% Ni в составе NiMo(W)S-фазы. Самым неактивным в гидрообессеривании оказался образец, сульфидированный газофазно. Определено, что активность катализаторов в гидрообессеривании хорошо коррелирует с размером области когерентного рассеяния (OKP) сульфидов никеля: чем выше OKP, тем ниже каталитическая активность в реакции гидрообессеривания.

**Ключевые слова:** NiMoW-катализаторы, массивные катализаторы, сульфидирование, активный компонент, гидроочистка

DOI: 10.31857/S0028242124060074, EDN: MFDYCV

Для формирования сульфидного активного компонента в катализаторах гидроочистки всегда предварительно проводят сульфидирование катализаторов в токе осерняющего агента. Наиболее известными являются два способа сульфидирования: жидкотвердое сульфидирование, например с добавлением диметилди-сульфида (ДМДС) в смесь жидких углеводо-

ров, и газофазное сульфидирование в токе сероводорода. В промышленности катализатор гидроочистки обычно сульфидируют жидкотвердно под давлением водорода (от 30 до 40 атм) с использованием смеси жидких углеводородов с органическими серосодержащими добавками, например прямогонной дизельной фракции (ПДФ) с добавлением ДМДС [1]. В ходе процесса

сульфидирования происходит разложение ДМДС  $\text{NaCH}_3\text{SH}$ (90%), $\text{NaCH}_3\text{SCH}_3$ (5%), $\text{атакженаметан}$ (5%) с сопутствующим образованием сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$ , который непосредственно участвует в реакции сульфидирования катализатора [1, 2]. Сульфидирование, как правило, проводят в две стадии: низкотемпературная стадия и высокотемпературная стадия. Частичное разложение ДМДС происходит на низкотемпературной стадии при  $(100\text{--}220^\circ\text{C})$ , из него формируется небольшое количество  $\text{H}_2\text{S}$ . Полное разложение ДМДС до метана и сероводорода протекает при  $(220\text{--}230^\circ\text{C})$ . Сероводород и легкопревращаемые соединения серы, которые присутствуют в сырье, взаимодействуют с оксидными соединениями активных металлов, главным образом с оксидом молибдена с формированием окиссульфидных частиц  $\text{MoO}_x\text{S}_y$  и далее  $\text{Mo}_n\text{S}_y$ . Молибден в окиссульфидных частицах после окислительно-восстановительной реакции с участием сульфидных и дисульфидных мостиков меняет степень окисления с  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  на  $\text{Mo}^{\text{V}}$  или  $\text{Mo}^{\text{IV}}$ . Формирование сульфида Mo отмечается при полном разложении ДМДС, как правило, на второй высокотемпературной стадии в диапазоне температур  $(227\text{--}827^\circ\text{C})$  [3]. Для нанесенных катализаторов гидроочистки было установлено, что сульфидирование молибдена не зависит от присутствия промотора (Со или Ni) [4]. Для формирования  $\text{MoS}_2$ , декорированного атомами промотора, имеет значение порядок сульфидирования металлов. Для успешного формирования смешанной фазы в первую очередь необходимо сульфидирование оксидов молибдена, затем оксидов промотора или одновременное сульфидирование оксидов металлов [5, 6].

Сульфидирование массивных катализаторов гидроочистки концептуально не должно отличаться от сульфидирования нанесенных катализаторов. Однако с учетом того, что содержание активных металлов в массивных катализаторах гораздо выше, чем в нанесенных, требуется установление более предпочтительных условий процесса (температура, время, давление), при которых будет происходить полное превращение оксидных соединений активных металлов в сульфиды.

В работе [7] исследовано действие температуры сульфидирования ( $400$ ,  $525$  и  $550^\circ\text{C}$ ) на формирование массивного NiMoW-катализатора. Показано, что при использовании температуры активации  $550^\circ\text{C}$  этот катализатор имеет наи-

более высокую активность в превращении дibenзотиофена. По мнению авторов работы, увеличение активности катализатора связано с формированием индивидуальных фаз сульфидов никеля ( $\text{NiS}$  и  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) определенной структуры, формированием искривленных слоев частиц активного компонента и увеличением доступности боковых граней активных частиц. Однако в данной работе в качестве сульфидирующего агента используется  $\text{H}_2\text{S}$ .

В работе [8] изучали влияние температуры ( $280\text{--}360^\circ\text{C}$ ) и времени ( $6\text{--}14$  ч) жидкофазного сульфидирования, где в качестве осерняющего агента использовали раствор  $\text{CS}_2$ -циклогексан. Показано, что с увеличением температуры сульфидирования происходит более интенсивное формирование соединений  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и  $\text{MoS}_2$ , агломерирование образующихся частиц и искривление сформированных частиц  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ . С точки зрения каталитической активности наилучшие результаты получены для температуры сульфидирования  $320^\circ\text{C}$  и времени 10 ч. Несмотря на то что выбранные авторами условия приближены к условиям жидкофазного сульфидирования в промышленности, результаты требуют дополнительного подтверждения при использовании традиционного осерняющего агента — ДМДС, а также требуют расширения в отношении изменения условий сульфидирования.

В настоящей работе было выполнено исследование влияния условий жидкофазного сульфидирования с использованием ДМДС в ПДФ на свойства гранулированных NiMoW-массивных катализаторов. Также было выполнено сравнение полученных результатов для жидкофазно сульфидированных катализаторов с газофазно сульфидированным образцом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве предшественника массивного катализатора использовали NiMoW-предшественник, который был приготовлен по методике, описанной в [9]. Мольное соотношение Ni/Mo/W в катализаторе составляло  $1/0.5/0.5$ .

Приготовленные гранулированные катализаторы сульфидировали жидкофазным и газофазным способом. Жидкофазное сульфидирование катализаторов проводили непосредственно в реакторе гидроочистки по общей методике, включающей в себя несколько этапов:

— сушка катализатора в реакторе в токе водорода при 140°C в течение 2 ч;

— смачивание катализатора ПДФ в течение 2 ч;

— подача сульфицирующей смеси с объемным расходом 2 ч<sup>-1</sup> и увеличение температуры до 240°C со скоростью подъема температуры 25°C/ч. Содержание ДМДС в ПДФ — 1.5 мас.%;

— сульфицирование при температуре 240°C в течение  $t_1$  часов (низкотемпературная стадия);

— увеличение температуры до 340°C со скоростью подъема температуры 25°C/ч;

— сульфицирование при температуре 340°C в течение  $t_2$  часов (высокотемпературная стадия).

Для изучения влияния давления, количества осерняющего агента (ДМДС) и времени сульфицирования длительность низкотемпературной и высокотемпературной стадий увеличивали с 8 до 16 ч; при этом давление составляло 3.8 или 6.0 МПа, а количество ДМДС — 20 или 50 г на литр ПДФ. ОСПС составляла 2 ч<sup>-1</sup>.

Газофазное сульфицирование образца массивного катализатора (10 см<sup>3</sup>) проводили в кварцевом проточном реакторе в токе H<sub>2</sub>S при двух температурных режимах: 220°C (2 ч) и 450°C (2 ч) и ОСПС 240 ч<sup>-1</sup>. Такие условия сульфицирования были выбраны на основании ранее проведенных экспериментов, где было показано, что в таком случае обеспечивается полное сульфицирование Ni–Mo–W массивных катализаторов [10]. Номенклатура катализаторов и параметры сульфицирования приведены в табл. 1, где:

—  $T_1$ ,  $T_2$  — температура низкотемпературной и высокотемпературной стадий сульфицирования соответственно;

—  $t_1$ ,  $t_2$  — время сульфицирования на низкотемпературной и высокотемпературной стадиях соответственно;

—  $P$  — давление в реакторе при жидкофазном сульфицировании.

Катализаторы были протестированы в гидроочистке ПДФ, содержащей 2500 ppm серы и 152 ppm азота. Параметры процесса были следующими: ОСПС = 2.5 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/сыре = 400 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>,

**Таблица 1.** Номенклатура катализаторов и параметры сульфицирования

Образец	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C	$t_1$ , ч	$t_2$ , ч	H <sub>2</sub> /сыре, Нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Количество ДМДС на 1 л ПДФ, г	ОСПС, ч <sup>-1</sup>	$P$ , МПа
---------	------------	------------	-----------	-----------	---	-------------------------------	-----------------------	-----------

Жидкофазное сульфицирование								
NiMoW-8	240	340	8	8	300	20	2	3.8
NiMoW-16	240	340	16	16	300	20	2	3.8
NiMoW-ВД*	—	340	—	32	800	20	2	6.0
NiMoW-ВД2*	240	340	16	16	300	50	2	6.0

Газофазное сульфицирование					Поток H <sub>2</sub> S 40 мл/мин (ОСПС = 240 ч <sup>-1</sup> )			
NiMoW-ГС**	220	450	2	2				

\* — ВД — высокое давление

\*\* — ГС — газофазное сульфицирование

$P = 4.0$  МПа,  $T = 330$ , 340 и 350°C. Катализаторы тестировали в течение 24 ч на каждом температурном режиме. Остаточное содержание серы измеряли на приборе TE Instruments Xplorer SN с использованием ультрафиолетовой флуоресценции по стандарту ISO 20846:2004. Суммарная погрешность анализа составила  $\pm 8$  ppm.

Рентгенофазовый анализ (РФА) сульфицированных образцов катализаторов после реакции выполняли с помощью порошкового дифрактометра STOE STADI MP (STOE, Германия), оснащенного детектором MYTHEN2 1K, с использованием MoK<sub>α</sub>-излучения ( $\lambda = 0.7093$  Å). Интервал сканирования варьировался от 2 до 69°, шаг сканирования составлял 0.015° при 2θ. Полученные данные анализировали для получения среднего размера кристаллитов. Размеры области когерентного рассеяния (OKР —  $D$ ) определяли по уширению дифракционных пиков. Фазовый анализ выполнен с использованием дифракционной базы данных ICDD PDF-2.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) записывали на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия) с использованием немонокроматизированного излучения MgK<sub>α</sub> ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Шкала энергий связи ( $E_{\text{cb}}$ ) была предварительно откалибрована по положению фотоэлектрон-

ных линий оставшихся уровней золота, серебра и меди: Au $4f_{7/2}$  – 84.0 эВ, Ag $3d_{5/2}$  – 368.3 эВ и Cu $2p_{3/2}$  – 932.7 эВ. Образцы наносились на двухсторонний проводящий медный скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, учитывался с помощью метода внутреннего стандарта, в качестве которого использовалась линия Al $2p$  от алюминия в составе носителя ( $E_{\text{cb}} = 74.5$  эВ).

Структуру сульфидированных катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). Для съемки в режиме ПЭМ ВР использовался просвечивающий электронный микроскоп ThemisZ (США, Thermo Fisher Scientific) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм. Микрофотографии записывали с использованием ПЗС-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США). Для оценки распределения активных металлов была использована методика HAADF.

HCNS-анализ проводили на автоматическом элементном анализаторе EURO EA 3000. Погрешность анализа составила 0.3 мас.%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тестирование катализаторов в гидроочистке ПДФ показало, что условия сульфидирования заметно влияют на катализическую активность в реакциях гидрообессеривания (ГДС) и гидреазотирования (ГДА). Усредненные результаты остаточного содержания серы и азота для каждого

го температурного режима для всех испытанных образцов приведены на рис. 1.

Сравнение катализаторов, сульфидированных по стандартной технологии (двухступенчатое сульфидирование) и отличающихся только временем сульфидирования (NiMoW-8 и NiMoW-16), показало, что увеличение времени сульфидирования в два раза на обеих стадиях положительно сказывается на активности катализаторов в ГДС- и ГДА-реакциях. При этом отмечено, что больший эффект наблюдается для ГДС-активности. Вероятно, более высокая активность катализатора при увеличении выдержки на обеих стадиях сульфидирования связана с лучшей степенью сульфидирования. Это предположение будет далее освещено в статье с использованием различных методов исследования.

Увеличение давления в реакторе не привело к положительному эффекту (NiMoW-ВД2). ГДС-активность полученного образца существенно ниже в сравнении с образцом NiMoW-16. При этом ГДА-активности, полученные для катализаторов NiMoW-ВД2 и NiMoW-16, близки. Принимая во внимание тот факт, что превращение азотсодержащих ароматических соединений, присутствующих в сырье, происходит по пути гидрирования ароматического кольца [11], а превращение серосодержащих компонентов происходит по пути либо гидрирования, либо прямого гидрообессеривания через разрыв связи С–S [12], становится очевидно, что повышение давления в системе приводит к уменьшению вклада реакций ГДС по пути прямого гидрогенолиза.

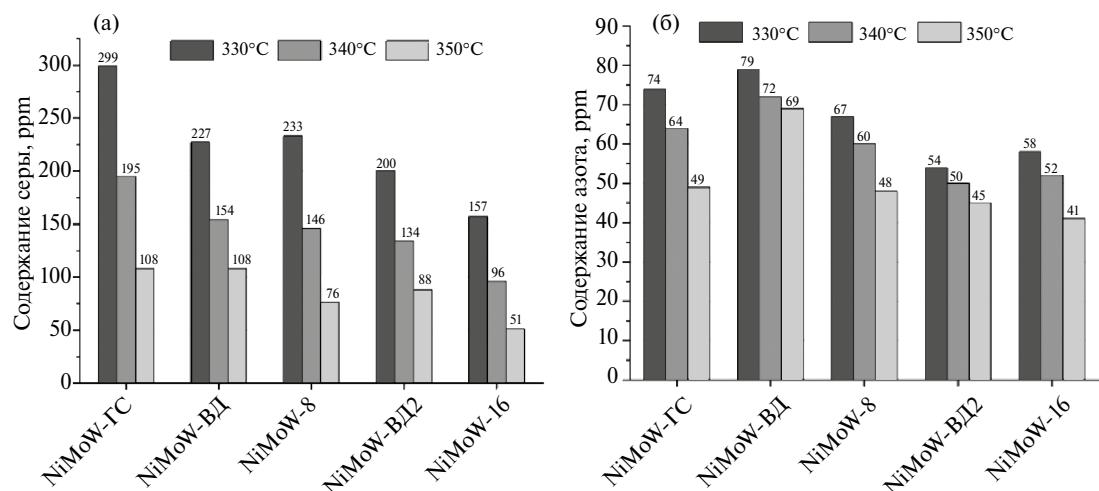


Рис. 1. Остаточное содержание серы (а) и азота (б) в продуктах гидроочистки после реакции при 330, 340 и 350°C для массивных катализаторов, сульфидированных в различных условиях.

Переход к сульфидированию при повышенном давлении, но при одной температуре сульфидирования ( $340^{\circ}\text{C}$ ) с выдержкой в течение 32 ч, приводит к еще большему снижению активности катализатора (NiMoW-ВД). Условия для катализатора NiMoW-ВД были выбраны на основании результатов работы [13], где проводилось исследование влияния времени, ОСПС, давления и температуры жидкотвердого сульфидирования с использованием ДМДС на характеристики массивного NiMoW-катализатора. Авторы установили, что оптимальное значение ОСПС составляет  $2\text{--}3 \text{ ч}^{-1}$ , температура  $330\text{--}340^{\circ}\text{C}$ , давление 6.0 МПа. В нашем случае образец NiMoW-ВД1 был сульфидирован при давлении 6.0 МПа,  $\text{H}_2/\text{сырье} = 800 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$  и температуре  $340^{\circ}\text{C}$ . При всех температурах процесса каталитическая активность в ГДС этого образца существенно уступала образцу NiMoW-ВД2. При этом отмечено значимое снижение активности в ГДА. Таким образом, при использовании только высокотемпературной стадии сульфидирования, повышенного соотношения  $\text{H}_2/\text{сырье}$  и высокого давления происходит снижение активности как по пути прямого гидрогенолиза, так и по пути гидрирования.

Мы предположили, что отсутствие низкотемпературной стадии сульфидирования и высокое парциальное давление водорода приводит, во-первых, к частичному восстановлению сульфидов активных металлов и потери структурной серы из активного компонента, во-вторых, к низкому промотированию никелем частиц  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Поскольку удаление серы из активного компонента является обратимым процессом, то ее потери можно снизить путем увеличения концентрации сульфидирующего агента, или проведением процесса сульфидирования

при более низком парциальном давлении водорода, что подтверждается данными активности для образца NiMoW-ВД2.

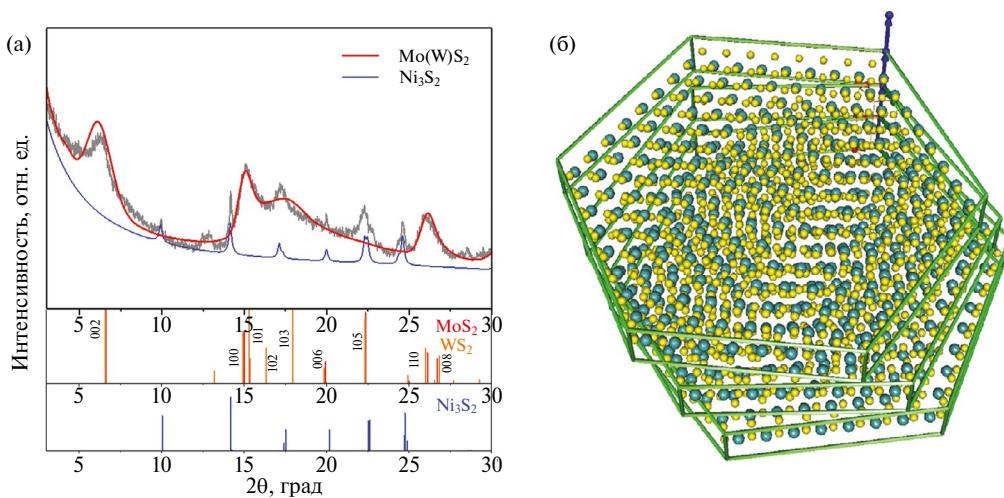
Сравнительные данные для образца, сульфидированного в токе сероводорода, показывают, что полученный образец существенно уступает в активности образцам, сульфидированным жидкотвердым.

Для установления причин изменения активности при изменении условий сульфидирования катализаторы после реакции отмывали толуолом и исследовали методами РФА, РФЭС и ПЭМ ВР.

Обобщенные данные РФА представлены в табл. 2. Дифракционная картина катализатора NiMoW-8 представлена на рис. 2а для примера. Узкие рефлексы относятся к фазе  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (PDF#00-044-1418  $a = b = 5.745 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.135 \text{ \AA}$ ). Средний размер ОКР  $D = 23.5 \text{ нм}$ . На дифракционной картине наблюдаются сильно уширенные пики в области углов  $4^{\circ}\text{--}7.5^{\circ}$ ,  $13^{\circ}\text{--}22.5^{\circ}$  и  $24^{\circ}\text{--}27^{\circ}$  по  $2\theta$ . Рефлексы в данных областях углов характерны для кристаллических фаз сульфида молибдена  $\text{MoS}_2$  (PDF#00-037-1492,  $a = b = 3.161 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.299 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ ,  $\gamma = 120^{\circ}$ ) и сульфида вольфрама  $\text{WS}_2$  (PDF#00-008-0237,  $a = b = 3.154 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.360 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ ,  $\gamma = 120^{\circ}$ ). Рефлексы уширены, что указывает на высокую дисперсность и плохую окристаллизованность сульфидной фазы. Точно определить состав фазы сульфида не представляется возможным. Уширение самого интенсивного пика (002) на  $6.2^{\circ}$  указывают на ультрамалый размер ОКР по кристаллографическому направлению (001), являющемуся направлением укладки пакетов S—Me—S в слоистой структуре  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Рефлекс 002 довольно интенсивный, тогда как рефлексы 103, 105, 008 сильнее уширены и практически отсутствуют. Это указывает на на-

**Таблица 2.** Данные РФА для катализаторов

Образец	NiMoW-8	NiMoW-16	NiMoW-ВД	NiMoW-ВД2	NiMoW-ГС
Параметры ячейки фазы $\text{Ni}_3\text{S}_2$	$a = b = 5.745 \text{ \AA}$ , $c = 7.135 \text{ \AA}$				
Параметры ячейки фазы $\text{MoS}_2$	$a = b = 3.161 \text{ \AA}$ , $c = 12.299 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ , $\gamma = 120^{\circ}$				
Параметры ячейки фазы $\text{WS}_2$	$a = b = 3.154 \text{ \AA}$ , $c = 12.360 \text{ \AA}$ , $\alpha = \beta = 90^{\circ}$ , $\gamma = 120^{\circ}$				
Размер ОКР ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ), нм	23.5	13.5	23.0	31.0	32.0
Количество слоев в пакете кристаллитов $\text{Mo(W)S}_2$	3	2	2	3	2
$L_{\max}$ вдоль пластины, нм	4.7	3.5	5.5	4.1	3.5



**Рис. 2.** Порошковая дифракционная картина образца NiMoW-8 в сравнении с рассчитанными профилями для высокодисперсных частиц MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> и частиц Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (а) и графическое изображение модельных трехпакетных кристаллитов MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> гексагональной формы с разворотом пакетов (б).

личие турбостратного разупорядочения слоев в частицах. Частицы сульфида характеризуются не только малым числом пакетов, но и разворотом (смещением) слоев относительно друг друга.

Проведено моделирование рентгенограммы, полученной для образца NiMoW-8, методом Дебая DFA (Debye Function Analysis) по методике, описанной в работе [14]. Наилучшее соответствие показала модель трехпакетных ( $n = 3$ ) кристаллитов Mo<sub>(W)</sub>S<sub>2</sub> гексагональной формы с максимальной длиной вдоль пластины  $L_{\max} = 4.7$  нм и длиной пластины в кристаллографическом направлении {110}  $D = 4.2$  нм. В модельной частице есть турбостратное разупорядочение с поворотом слоев на  $6^\circ$  относительно друг друга (рис. 2б).

Для образца NiMoW-16 также наблюдаются рефлексы, относящиеся к фазе Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (PDF#00-044-1418  $a = b = 5.745$  Å,  $c = 7.135$  Å). Однако средний размер ОКР существенно снижается —  $D = 13.5$  нм. На дифракционной картине также есть сильно уширенные пики в области углов  $4^\circ$ – $7.5^\circ$ ,  $13^\circ$ – $22.5^\circ$  и  $24^\circ$ – $27^\circ$  по  $2\theta$ , указывающие на присутствие высокодисперсных, плохо окристаллизованных фаз сульфида молибдена MoS<sub>2</sub> или сульфида вольфрама WS<sub>2</sub> (рис. 3). Точно определить состав фазы сульфида не представляется возможным. Моделирование рентгенограммы методом Дебая показало наилучшее соответствие модели двухпакетных ( $n = 2$ ) кристаллитов

Mo<sub>(W)</sub>S<sub>2</sub> гексагональной формы с максимальной длиной вдоль пластины  $L_{\max} = 3.5$  нм и длиной пластины в кристаллографическом направлении {110}  $D = 3.1$  нм. Таким образом, размер частиц уменьшается при увеличении времени сульфидирования. В модельной частице также есть турбостратное разупорядочение с поворотом слоев на  $6^\circ$  относительно друг друга.

На дифракционной картине образцов катализаторов NiMoW-ВД и NiMoW-ВД2 также есть сильно уширенные пики в области углов  $4^\circ$ – $7.5^\circ$ ,  $13^\circ$ – $22.5^\circ$  и  $24^\circ$ – $27^\circ$  по  $2\theta$ , характерные для кристаллических фаз сульфида молибдена MoS<sub>2</sub> и сульфида вольфрама WS<sub>2</sub> (рис. 3). Рефлексы уширены, что указывает на высокую дисперсность и плохую окристаллизованность сульфидной фазы. Узкие рефлексы относятся к фазе Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> со средним размером ОКР  $D = 23$  нм для образца NiMoW-ВД и ОКР  $D = 31$  нм для образца NiMoW-ВД2. То есть при увеличении только давления в системе размер первичных частиц увеличивается, а при одновременном увеличении давления и использовании только одной высокотемпературной стадии сульфидирования происходит незначительное уменьшение размера кристаллитов.

Также для данных образцов, как и для образца NiMoW-8, наблюдается уширение самого интенсивного пика 002 на  $6.2^\circ$ , что указывает на ультрамалый размер ОКР по кристаллографи-

ческому направлению укладки пакетов S—Me—S в слоистой структуре  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Также наблюдается интенсивный рефлекс 002, при этом рефлексы 103, 105, 008 сильнее уширены и практически отсутствуют. Это так же, как в случае образца NiMoW-8, указывает на наличие турбостратного разупорядочения слоев в частицах. Частицы сульфида характеризуются не только малым числом пакетов, но и их разворотом слоев относительно друг друга.

Моделирование рентгенограммы методом Дебая показало, что наилучшее соответствие для образца NiMoW-ВД показала модель двухпакетных ( $n = 2$ ) кристаллитов  $\text{MoS}_2$  гексагональной формы с максимальной длиной вдоль пластины

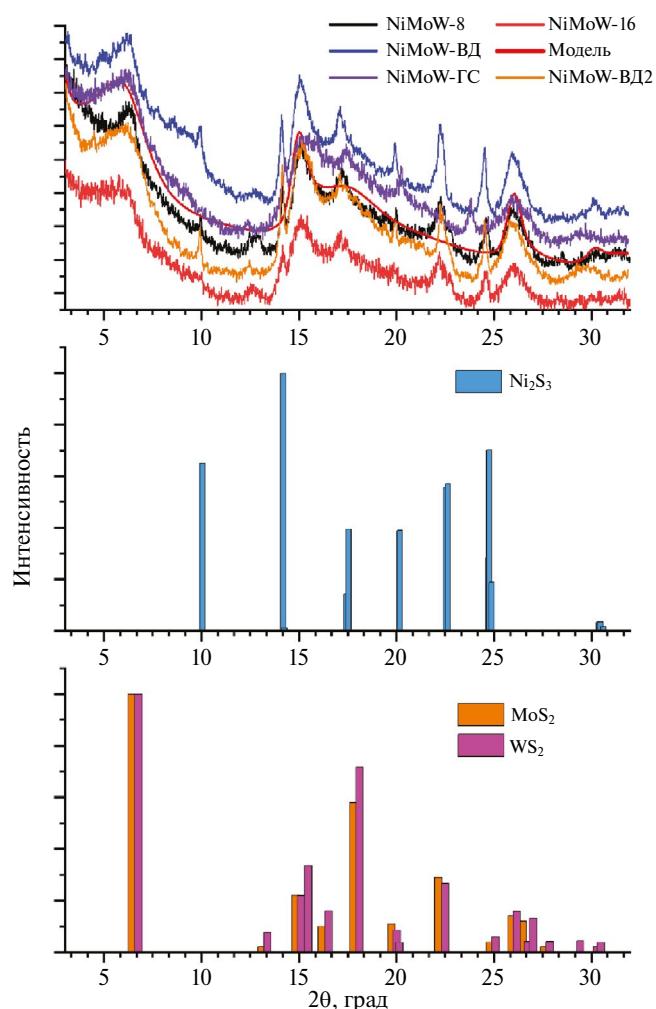


Рис. 3. Порошковая дифракционная картина образцов NiMoW-8, NiMoW-16, NiMoW-ВД, NiMoW-ВД2 и NiMoW-ГС в сравнении с рассчитанными профилями для высокодисперсных частиц  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  и частиц  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ .

$L_{\max} = 5.5$  нм и длиной пластины в кристаллографическом направлении (110)  $D = 4.7$  нм. Тогда как для образца NiMoW-ВД наилучшее соответствие показала модель трехпакетных ( $n = 3$ ) кристаллитов  $\text{MoS}_2$  гексагональной формы с максимальной длиной вдоль пластины  $L_{\max} = 4.1$  нм и длиной пластины в кристаллографическом направлении (110)  $D = 3.6$  нм. При этом в обоих случаях в модельной частице есть турбостратное разупорядочение с поворотом слоев на  $6^\circ$  относительно друг друга.

Для образца катализатора, полученного газофазным сульфидированием, также наблюдаются рефлексы от  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  с ОКР  $D = 32$  нм,  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ . Рефлексы уширены, что указывает на высокую дисперсность и плохую окристаллизованность (рис. 3). Образец также характеризуется наличием турбостратного разупорядочения слоев в частицах. Частицы сульфида характеризуются не только малым числом пакетов, но и разворотом или смещением слоев относительно друг друга. По результатам моделирования рентгенограммы для катализатора, сульфидированного газофазно, лучшее соответствие показала модель двухпакетных ( $n = 2$ ) кристаллитов  $\text{MoS}_2$  гексагональной формы с максимальной длиной вдоль пластины  $L_{\max} = 3.5$  нм и длиной пластины в кристаллографическом направлении (110)  $D = 3.1$  нм.

На рис. 4 приведены для примера микрофотографии образцов NiMoW-16 и NiMoW-ГС. Согласно данным ПЭМ ВР, молибден и вольфрам достаточно равномерно располагаются в объеме образца. Катализаторы, полученные жидкофазным сульфидированием, довольно близки между собой — во всех образцах наблюдается сегрегация никеля в виде сульфидов, причем образующиеся частицы довольно большого размера. При переходе к газофазному сульфидированию не отмечено значимых изменений размера сегрегированных частиц сульфида никеля.

Исследование катализаторов методом HCNS-анализа показало, что количество серы, приходящееся на все присутствующие в катализаторе металлы (14.9% Ni, 12.1% Mo, 18.3% W, 17.4% Al), превышает мольное содержание металлов по данным химического анализа и составляет 18–20%. Таким образом, на объемном уровне не обнаружено различий в степени сульфидирования активных металлов. Учитывая, что сера может связываться не только с активными метал-

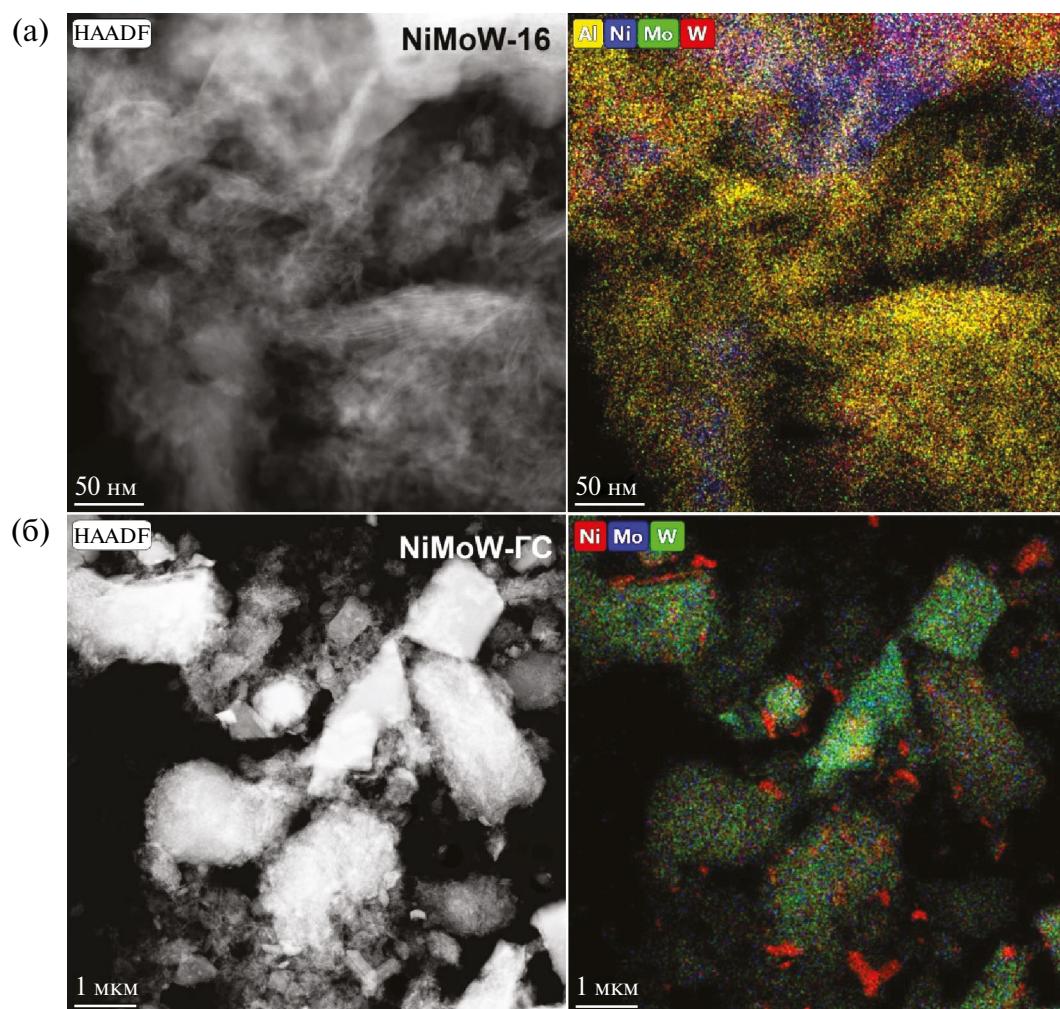


Рис. 4. Микрофотографии ПЭМ ВР-катализаторов NiMoW-16 (а) и NiMoW-ГС (б).

лами, но присутствовать в виде элементной серы в микропорах от разложения сероводорода, катализаторы изучали методом РФЭС для получения более точной информации о сульфидно-оксидных формах металлов.

Стоит отметить, что для предотвращения возможного окисления образцов на воздухе в процессе транспортировки из реактора в РФЭ-спектрометр, образцы хранили в гексане, а после нанесения на держатель откачивались до сверхвысоковакуумных (СВВ) условий. На рис. 5 в качестве примера приведены РФЭ-спектры для образца NiMoW-ВД2 (РФЭ-спектры остальных образцов раскладывались на индивидуальные компоненты аналогичным образом и не приведены на рисунке). В приведенных спектрах

Mo3d (рис. 5а) пики с энергиями связи ~226.2 и ~233.2 эВ относятся к сере (регион S2s) и характерны для серы в составе сульфидов ( $S^{2-}$ ) и сульфатов ( $S^{6+}$ ) соответственно. В РФЭ-спектре Mo3d для образца NiMoW-ВД2 присутствуют два дублета с энергиями связи  $Mo3d_{5/2}$  ~229.0 и 232.6 эВ, что характерно для молибдена в состоянии  $Mo^{4+}$  и  $Mo^{6+}$  [15–17]. Кроме того, в образце NiMoW-8 присутствовал низкоинтенсивный аналогичный дублет с энергией связи  $Mo3d_{5/2}$  ~230.7 эВ, что характерно для молибдена в состоянии  $Mo^{5+}$  [15–17] (табл. 3). В РФЭ-спектре Ni2p<sub>3/2</sub> (рис. 5б) присутствуют два пика с энергиями связи ~854.0 и 856.2 эВ. Пик с энергией связи  $Ni2p_{3/2}$  ~854.0 эВ характерен для никеля  $Ni^{2+}$  в составе фазы NiMoS [15, 16] и/или trimetalлической NiMoWS-фазы [15, 16], в то время

как пик с энергией связи 856.2 эВ характерен для  $\text{Ni}^{2+}$  в составе  $\text{NiO}$ . Два пика, смещенных в область больших значений энергии связи на  $\sim 6$  эВ, являются сателлитами, характерными для  $\text{Ni}^{2+}$ . РПЭ-спектры  $\text{W}4f$  (рис. 5в) раскладываются двумя дублетами с энергиями связи  $\text{W}4f_{7/2} \sim 32.6$  и 36.0 эВ, которые характерны для вольфрама  $\text{W}^{4+}$  и  $\text{W}^{6+}$  соответственно [15, 16, 18]. Согласно полученным результатам РПЭС (табл. 3), катализаторы, полученные при жидкофазном длительном сульфидировании ( $\text{NiMoW-16}$ ) и при газофазном сульфидировании, содержат 100% молибдена в наиболее активном состоянии  $\text{Mo}^{4+}$ . При уменьшении времени сульфидирования, увеличении давления или уменьшении количества стадий сульфидирования происходит снижение доли  $\text{Mo}^{4+}$  до 90–96%. Кроме того, катализатор с большим временем сульфидирования и катализатор, сульфидированный газофазно, характеризуются большей долей никеля в сульфидном состоянии в составе промотированной активной фазы ( $\text{NiMo(W)S}$ ). Также отмечено снижение доли вольфрама в активном состоянии  $\text{W}^{4+}$  при уменьшении времени сульфидирования. Как было упомянуто выше в силу того, что образцы транспортировались в гексане, что препятствовало воздействию кислорода воздуха на образцы, наиболее вероятно, содержание оксидов металлов, наблюдающихся в РПЭ-спектрах связано именно с эффективностью сульфидирования образцов, а не с их последующим окислением.

Таким образом, наиболее активный катализатор, сульфидированный жидкофазно, содержит большее количество металлов в наиболее активном состоянии, что, по-видимому, является определяющим для активности в ГДС- и ГДА-реакциях. Отдельно необходимо отметить, что образцы, обладающие меньшей активностью, характеризуются меньшей поверхностной концентрацией активных металлов, то есть более высокой дисперсностью. При этом условия газофазного сульфидирования также хорошо подобраны, так как обеспечивают высокий уровень сульфидирования металлов и промотирования активной фазы, наравне с образцом  $\text{NiMoW-16}$ .

Несмотря на то что газофазно сульфидированный образец также показал высокое содержание активных металлов в наиболее активной форме, наряду с высокой степенью промотирования, его активность достаточно низкая. При этом в данном образце наблюдается наибольшая поверхностная концентрация металлов, что указывает на агломерацию активных частиц (табл. 3).

Нами было также отмечено, что результаты тестирования достаточно хорошо коррелируют с размером ОКР частиц сульфида никеля. Причем для газофазно сульфидированного образца было получено одно из наиболее высоких значений ОКР — 32, тогда как для образца

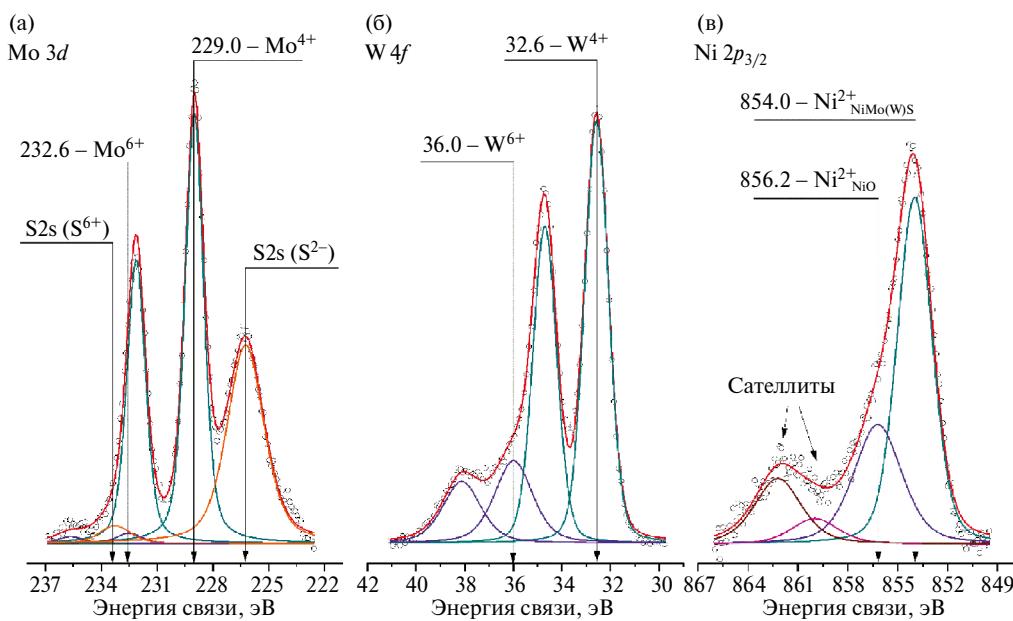


Рис. 5. РПЭ-спектры  $\text{Mo}3d$  (а),  $\text{W}4f$  (б) и  $\text{Ni}2p_{3/2}$  (в) для образца  $\text{NiMoW-ВД2}$ .

**Таблица 3.** Процентное содержание соединений в различных состояниях (атомные проценты) из данных РФЭС и содержание серы по данным HCNS-анализа

Соединения	Процентное содержание соединений в катализаторах, ат.%				
	NiMoW-8	NiMoW-16	NiMoW-ВД	NiMoW-ВД2	NiMoW-ГС
Ni в составе NiMoS, NiWS или NiMoWS-фаз	79.1	88.5	58.2	63.3	83.5
NiO <sub>x</sub>	20.5	11.5	41.8	36.7	16.5
MoS <sub>2</sub> (Mo <sup>4+</sup> )	90.1	100	94.6	96.9	100
MoS <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (Mo <sup>5+</sup> )	5.4	—	—	—	—
MoO <sub>x</sub> (Mo <sup>6+</sup> )	4.5	—	5.4	3.1	+
WS <sub>2</sub> (W <sup>4+</sup> )	65.4	71.0	73.8	74.4	73.2
WO <sub>x</sub> (W <sup>6+</sup> )	34.6	29.0	26.2	25.6	26.8
Ni, %	1.3	1.3	1.3	1.8	4.0
Mo, %	1.4	1.5	1.7	1.9	2.4
W, %	1.5	1.6	1.9	2.2	2.7
S, %	9.6	10.4	9.5	12.0	23.4
Al, O, C, %	остальное	остальное	остальное	остальное	остальное
Содержание серы из HCNS-анализа, мас. %	19	20	18	19	20

NiMoW-16 — самое низкое значение 13.5. Более того, для жидкофазно сульфицированных катализаторов также наблюдается корреляция в снижении активности при увеличении ОКР сульфида никеля. Учитывая, что размеры характеристики образцов позволяют провести сравнение как двух разных методов сульфицирования, так и образцов в рамках одного метода, можно сделать вывод, что размер кристаллитов сульфидов никеля оказывает значимое влияние на активность катализаторов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние температуры, времени и давления водорода в процессе сульфицирования массивных гранулированных NiMoW-катализаторов на их физико-химические характеристики и каталитическую активность. Сульфицирование проводили в жидкой фазе непосредственно в ректоре гидроочистки. Референсный образец фракции катализатора был сульфицирован в потоке сероводорода при 220°C (низкотемпературная стадия) в течение 2 ч и при 450°C (высокотемпературная стадия) в течение 2 ч. Катализаторы были испытаны в гидроочистке ПДФ. Установлено, что двукратное увеличение времени сульфицирования (до 16 ч) на низкотемпературной и высокотемпературной стадиях при прочих равных параметрах приводит к снижению остаточного содержания

серы в 1.5 раза. Увеличение давления водорода не только не способствует увеличению активности, но и, наоборот, снижает — остаточное содержание серы увеличивается в 1.3–1.7 раза. Еще более заметное снижение активности наблюдается при высоких соотношениях H<sub>2</sub>/сырец — увеличение остаточного содержания серы в 1.4–2.1 раза. Референсный образец, сульфицированный сероводородом, заметно уступает по активности в реакции ГДС всем другим катализаторам.

Данные РФА показывают, что для фракции газофазно сульфицированного катализатора характерна высокая дисперсность и плохая окристаллизованность сульфидных частиц (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> и NiS<sub>2</sub>). Для катализаторов после жидкофазного сульфицирования имеют место более интенсивные дифракционные рефлексы Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>. Сульфидные частицы также имеют высокую дисперсность и плохую окристаллизованность. Во всех случаях для MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> отмечено наличие турбостратного разупорядочения слоев в частицах. Обнаружена корреляция между ОКР частиц сульфида никеля и активностью катализаторов в гидрообессеривании. Чем больше ОКР Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, тем ниже активность катализатора. В порядке увеличения ОКР образцы можно расположить следующим образом: длительное сульфицирование < короткое сульфицирование ~ высокое давление < NiMoW — высокое давление

и высокий расход водорода ~ газофазное сульфидирование.

По данным ПЭМ ВР не обнаружено значимых изменений в зависимости от условий сульфидирования. Во всех случаях наблюдается достаточно равномерное распределение Mo и W, тогда как никель частично выходит из состава активной фазы и находится в виде агрегатов сульфида никеля.

Основные изменения в катализаторах наблюдаются по данным РФЭС, где видно, что наибольшее содержание активной фазы и ее промотирование получено для наиболее активного катализатора: NiMoW-16 (100% Mo<sup>4+</sup> и 88.5% Ni в NiMo(W)S-фазе), тогда как увеличение давления или снижение времени сульфидирования приводит к снижению степени промотирования активного компонента и доли активных металлов в их наиболее активном состоянии до 90–97% Mo<sup>4+</sup> и 58–79% Ni в NiMo(W)S-фазе.

На основании вышеизложенных результатов был сделан вывод, что наилучшими условиями жидкофазного сульфидирования гранулированных массивных катализаторов из вышеприведенных являются: продолжительность первой стадии при 240°C — 16 ч, продолжительность второй стадии при 340°C — 16 ч, H<sub>2</sub>/сырье — 300 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, ДМДС/ПДФ — 20 г/л, ОСПС — 2 ч<sup>-1</sup>, Р — 3.8 МПа.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-10144, <https://rscf.ru/en/project/22-73-10144/>

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Мухачева Полина Павловна*, м.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5005-0781>, SPIN-код: 7705-1847. E-mail: mpp@catalysis.ru

*Надеина Ксения Александровна*, к.х.н., ст.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2671-5146>, SPIN-код: 2122-5946. E-mail: lakmallow@catalysis.ru

*Ватутина Юлия Витальевна*, к.х.н., ст.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8898-9762>, SPIN-код: 4868-9430, E-mail: y.vatutina@catalysis.ru

*Будуква Сергей Викторович*, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7450-3960>, SPIN-код: 5644-0260. E-mail: zsm@catalysis.ru

*Пахарукова Вера Павловна*, к.х.н., ст.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8808-0161>, SPIN-код: 4182-2542. E-mail: verapakharukova@yandex.ru

*Панафидин Максим Андреевич*, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6897-7692>, SPIN-код: 9736-2244. E-mail: mpanafidin@catalysis.ru

*Герасимов Евгений Юрьевич*, к.х.н., вед.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3230-3335>, SPIN-код: 6262-5564. E-mail: gerasimov@catalysis.ru

*Климов Олег Владимирович*, к.х.н., вед.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8089-2357>, SPIN-код: 3483-2900. E-mail: klm@catalysis.ru

*Носков Александр Степанович*, член-корр., зав. ОТКП, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7038-2070>, SPIN-код: 9504-5672. E-mail: noskov@catalysis.ru

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Texier S., Berhault G., Péro G., Harlé V., Diehl F.* Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides: comparison with H<sub>2</sub>S and effect of different solvents // J. Catal. 2004. V. 223. P. 404–418.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.011>
2. *Van Haandel L., Bremmer G.M., Hensen E.J.M., Weber T.* Influence of sulfiding agent and pressure on structure and performance of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts // J. Catal. 2016. V. 342. P. 27–39.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.009>
3. *Scheffer B., Arnoldy P., Mouljin J.A.* Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica, and carbon // J. Catal. 1988. V. 112. P. 516–527.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90167-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90167-4)
4. *Cattaneo R., Weber T., Shido T., Prins R.* A Quick EXAFS study of the sulfidation of NiMo/SiO<sub>2</sub>

- hydrotreating catalysts prepared with chelating ligands // *J. Catal.* 2000. V. 191. P. 225–236.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2784>
5. *Medici L., Prins R.* The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO<sub>2</sub> hydrotreating catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 163. P. 38–49.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0303>
  6. *Wang J., Wang Y., Wen J., Shen M., Wang W.* Effect of phosphorus introduction strategy on the surface texture and structure of modified alumina // *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 121. P. 208–218.  
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2009.01.035>
  7. *Amaya S.L., Alonso-Núñez G., Cruz-Reyes J., Fuentes S., Echavarriá A.* Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>OH(H<sub>2</sub>O)(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // *Fuel.* 2015. V. 139. P. 575–583.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.046>
  8. *Yin C., Wang Y., Xue S., Liu H., Li H., Liu C.* Influence of sulfidation conditions on morphology and hydrotreating performance of unsupported Ni–Mo–W catalysts // *Fuel.* 2016. V. 175. P. 13–19.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.029>
  9. *Nadeina K.A., Budukva S.V., Vatutina Y.V., Mukhacheva P.P., Gerasimov E.Y., Pakharukova V.P., Klimov O.V., Noskov A.S.* Unsupported Ni–Mo–W hydrotreating catalyst: influence of the atomic ratio of active metals on the HDS and HDN activity // *Catalysts.* 2022. V. 12. P. 1671.  
<https://doi.org/10.3390/catal12121671>
  10. *Mukhacheva P.P., Vatutina Y.V., Nadeina K.A., Budukva S.V., Panafidin M.A., Pakharukova V.P., Parfenov M.V., Gerasimov E.Y., Klimov O.V., Noskov A.S.* Comparison of the HDS DBT reaction using bulk and supported catalysts // *Chim. Techno Acta.* 2024. V. 11. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2024.11.2.06>
  11. *Jian M., Prins R.* Mechanism of the hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // *J. Catal.* 1998. V. 179. P. 18–27.  
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2181>
  12. *Huirache-Acuña R., Alonso-Núñez G., Martínez-Sánchez R.* Mechanical alloying: an alternative method to produce NiMoW HDS catalysts // *J. Mex. Chem. Soc.* 2021. V. 65. P. 1.  
<https://doi.org/10.29356/jmcs.v65i1.1277>
  13. *Yin C., Wang Y.* Effect of sulfidation process on catalytic performance over unsupported Ni–Mo–W hydrotreating catalysts // *Korean J. Chem. Eng.* 2017. V. 34. P. 1004–1012.  
<https://doi.org/10.1007/s11814-017-0016-2>
  14. *Pakharukova V.P., Yatsenko D.A., Gerasimov E.Y., Vlasova E., Bukhtiyarova G.A., Tsybulya S.V.* Total scattering debye function analysis: effective approach for structural studies of supported MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. P. 10914–10922.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01254>
  15. *Mukhacheva P.P., Vatutina Y.V., Nadeina K.A., Budukva S.V., Pakharukova V.P., Danilova I.G., Panafidin M.A., Klimov O.V., Noskov A.S.* Effects of heat treatment temperature on the physicochemical properties and catalytic performance of bulk Ni–Mo–W catalysts // *Petrol. Chemistry.* 2023. V. 63. P. 1302–1310.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544124010043>
  16. *Nadeina K.A., Budukva S.V., Vatutina Y.V., Mukhacheva P.P., Gerasimov E.Y., Pakharukova V.P., Prosvirin I.P., Larina T.V., Klimov O.V., Noskov A.S., Atuchin V.V.* Optimal Choice of the preparation procedure and precursor composition for a bulk Ni–Mo–W catalyst // *Inorganics.* 2023. V. 11. P. 89–95.  
<https://doi.org/10.3390/inorganics11020089>
  17. *Xiao C., Zou Y., Liu Z., Li D., Kong X., Gao D., Wang C., Duan A., Xu C., Wang X.* Monodisperse dendritic micro-mesoporous composite self-assembled with tiny TS-1 seeds as efficient catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophenes // *Fuel.* 2024. V. 361. P. 130644.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130644>
  18. *Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Atuchin V.V., Prosvirin I.P., Kapishnikov A.V., Tolstogouzov A., Fu D.J.* Quantifying the surface modification induced by the argon cluster ion bombardment of KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Nd single crystal // *Mater. Res. Bull.* 2023. V. 158. P. 112082.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112082>

## ПРОСТЫЕ АЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ГЛИЦЕРИНА КАК КОМПОНЕНТЫ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

© 2024 г. В. А. Лаврентьев<sup>1,\*</sup>, М. У. Султанова<sup>1</sup>, Д. Н. Рамазанов<sup>1</sup>,  
В. О. Самойлов<sup>1</sup>, Т. И. Столоногова<sup>2</sup>, Ю. В. Кожевникова<sup>2</sup>,  
Е. А. Чернышева<sup>2</sup>, В. М. Капустин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva РАН, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,  
Москва, 119991, Россия

\*E-mail: lavrentev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 1 октября 2024 г.

После доработки 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

Исследование посвящено характеризации простых алкиловых эфиров глицерина с низшими спиртами (метиловым и этиловым) в качестве компонентов (био)дизельных смесей. Синтезированные диметиловые (ДМЭГ) и диэтиловые (ДЭЭГ) эфиры глицерина охарактеризованы как чистые вещества по основным физическим свойствам. В качестве базовых топлив были использованы дизельные фракции нефтяного происхождения ( $B_0$  и  $B_1$  как аналоги летнего и зимнего топлив), а также рапсовый биодизель  $B_{100}$ . По основным показателям качества топлив (плотность, вязкость, низкотемпературные свойства, температура вспышки, фракционный состав, окислительная стабильность) были исследованы три серии смесей: 1) смеси ДМЭГ/ДЭЭГ с  $B_0$  и  $B_1$  (5 и 10 мас.%); 2) смеси ДМЭГ/ДЭЭГ с  $B_{100}$  (5–40 мас.%); 3) смеси  $B_0$  и  $B_1$  с содержанием возобновляемого компонента 20 мас.%, где в составе последнего содержание эфиров менялось от 0 до 50%. Охарактеризовано повышение плотности и вязкости смесей и улучшение низкотемпературных свойств при добавлении эфира, что определяет возможность применения этих соединений в качестве компонентов дизельных топлив<sup>1</sup>.

**Ключевые слова:** глицерин, дизельное топливо, биодизель, возобновляемые компоненты топлив, простые эфиры глицерина

**DOI:** 10.31857/S0028242124060088, **EDN:** MFCFSL

Последние годы явили биотопливному рынку новые технологии и новые типы технологий, включая производство синтетического изопарфинового топлива (HVO) из жирового сырья. Вместе с тем, несмотря на интенсивное развитие, биотопливо на основе метиловых эфиров жирных кислот (FAME) остается одним из основных компонентов, вовлекаемых в состав дизельных топлив. Сложившаяся ситуация сохранилась в том числе на фоне обновления европейской директивы о возобновляемых

источниках энергии (European Renewable Energy Directive), обозначившей нежелательность использования пищевых масел для производства топлива: на смену маслам пищевого качества пришли использованные растительные масла и другие богатые жиром отходы; при переходе к этим биотопливам III поколения основным источником сырья должны стать триглицериды, культивируемые посредством микроводорослей. Таким образом, традиционная структура производства, предполагающая трансэтерификацию триглицеридного сырья и образование побочного глицерина, имеет все шансы сохраниться в дальнейшем — наряду с проблемой

<sup>1</sup> Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242124060088

утилизации биоглицерина. Как следствие, пути превращения биоглицерина в компонент топлива по-прежнему привлекают к себе значительное внимание в силу следующих причин: 1) побочный глицерин не является пищевым ресурсом, что относит биотопливный компонент на его основе к категории "advanced" (продвинутый); 2) перенасыщенный рынок глицерина предопределяет избыточное предложение и, следовательно, низкую стоимость и широкую доступность; 3) экономическая эффективность реализации глицерина влияет на общую рентабельность биодизельного производства; 4) производимый в количествах, пропорциональных количеству главного продукта, глицерин требует утилизации адекватного масштаба.

Разработанные за последние годы пути превращения глицерина в липофильные производные (простые и сложные эфиры, кетали, ацетали) суммированы в недавних обзорах [1–3]. Среди простых эфиров глицерина большое количество работ посвящены *трем*-бутиловым эфирам (ТБЭГ), получаемым в реакциях с изобутиленом или *трем*-бутиловым спиртом: эти соединения рассматривались в качестве потенциальных добавок к дизельному топливу [4], причинами чего являются главным образом высокая липофильность этих соединений и относительно простой синтез.

Основными источниками изобутилена традиционно являются процессы каталитического крекинга нефтяных фракций, пиролиза и дегидрирования изобутана, что определяет невозобновляемую природу этого соединения. Тем не менее новый виток интереса к ТБЭГ сопряжен с возможностью переработки частиц целлюлозы бытовых твердых отходов с получением изобутилена [5] (дегидратацией возобновляемого изобутанола), что открывает возможность к полностью возобновляемым ТБЭГ. Известно, что эти соединения в качестве добавок положительно влияют на свойства биодизельного топлива (в частности, на его низкотемпературные свойства) [4], а также улучшают характеристику выхлопа [6]; в составе бензинов добавки ТБЭГ повышают октановое число и способствуют стабилизации этанолсодержащих бензинов от расслоения при пониженных температурах [7–9]. Эфирам с иными алкильными заместителями к сегодняшнему дню былоделено значительно меньшее внимание. Влияние эфиров с заместителями  $C_3$ – $C_5$  на свойства бензинов и дизельных

топлив описано в ряде работ [10, 11]; применительно к эфирам с низшими спиртами объем доступной информации ограничивается несколькими работами, не позволяющими сформировать целостной картины.

В работе Pinto et al. [12] описан синтез этиловых эфиров глицерина и их влияние на низкотемпературные свойства биодизельного топлива (без характеризации влияния на прочие свойства). Работа Chang et al. [13] постулирует возможность применения метиловых эфиров в качестве добавок к дизельным топливам, описывая лишь базовые физические свойства этих соединений и способ их синтеза. Несколько больше информации приведено в работе [14], сообщающей, помимо закономерностей сверхкритического синтеза, о действии добавок эфиров на некоторые свойства биодизельного топлива.

Сведения о действии добавок производных глицерина на свойства чистого биодизельного топлива тем не менее имеют ограниченное значение: основная часть биодизельного топлива используется для добавления в топливо нефтяного происхождения. Таким образом, более целесообразным представляется исследование влияния добавок на основе глицерина при их совместном с биодизельным топливом вовлечении в нефтяное топливо.

Метанол и этиanol, используемые для получения метиловых (FAME) и этиловых (FAEE) жирных кислот соответственно, могут быть попутно применены и для синтеза компонентов топлива на основе глицерина [15–20]. Поскольку глицерин образуется в количестве около 10 мас.% в расчете на биодизельное топливо, при его количественном превращении в диметиловые (диэтиловые эфиры) на каждую тонну топлива может быть получено 130 (160) кг эфирной добавки. На основании предыдущих работ можно предположить, что эфирная добавка будет улучшать низкотемпературные свойства биодизеля, что может быть особенно актуально для зимних периодов в регионах с холодным климатом. В таком случае целесообразно применять эфирную добавку к биодизельному топливу только в зимний период. При шестимесячной продолжительности этого периода максимальное содержание добавки в биодизельном топливе может составлять 260/320 кг/т биодизеля для ДМЭГ/ДЭЭГ, что составляет 20.6/24.2 мас.% соответственно. Таким образом, воздействие эфирных добавок

вок на свойства топлива следует рассматривать в концентрациях по меньшей мере до 20 мас.%. Предлагаемая концепция отражена на рис. 1: получаемый в качестве отхода глицерин превращается в эфирную добавку, используемую для улучшения низкотемпературных свойств смесей, содержащих биодизель в зимний период/холодном климате. Предлагаемая схема может рассматриваться как разновидность "glycerol-free" получение биодизеля. Обычно в таких случаях в качестве реагентов предлагают использовать метилацетат (получение триацетата вместо глицерина) или диметилкарбонат (получение глицеринкарбоната) [21]; в данном случае задача решается при помощи метанола или этанола. Следует отметить, что возможность извлечения добавленной стоимости из побочного глицерина напрямую воздействует на экономические показатели биодизельного производства, вследствие чего возможность получения ценных продуктов на его основе может положительно отразиться на доступности возобновляемых топлив.

Цель настоящей работы — описание воздействия добавок диметиловых и диэтиловых эфиров глицерина на основные свойства (био) дизельных смесей. В исследовании были сформулированы следующие задачи:

- получение синтетических образцов эфиров глицерина;
- описание влияния добавок эфиров на плотность, вязкость и низкотемпературные свойства исходного биодизеля;

— описание влияния добавок эфиров на основные свойства исходного дизельного топлива нефтяного происхождения;

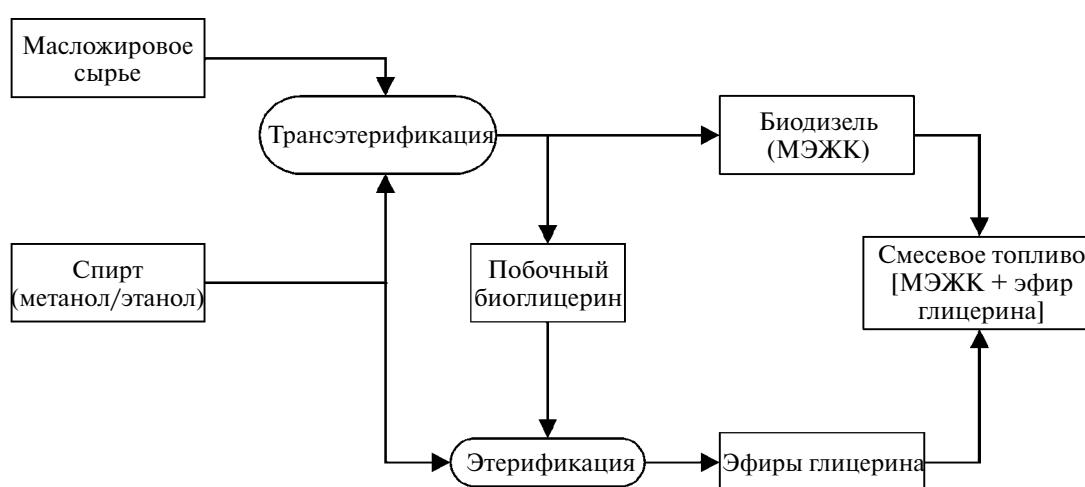
— описание влияния добавок эфиров на основные свойства смеси биодизеля и дизельного топлива нефтяного происхождения (трехкомпонентная смесь).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты.** Материалы, использованные в препаративных синтезах простых эфиров глицерина, перечислены в табл. 1. Коммерчески доступные реагенты были использованы без дополнительной очистки.

**Таблица 1.** Реагенты и катализаторы, использованные в исследовании

Наименование	Чистота	Производитель
Метанол	> 99%	Carl Roth, Германия
Этанол	96%, абсолютированный	Компонент-Реактив, Москва, Россия
Глицерин	ч.д.а.	
Натрий		
NaOH		
Эпихлоргидрин	98%	Absr, Germany
Amberlyst 36 wet (ионообменная смола)	—	Rohm&Haas, Chauny, France



**Рис. 1.** Блок-схема процесса переработки масложирового сырья с получением метилового эфира жирных кислот (МЭЖК) и эфиров глицерина.

### Синтез алкиловых эфиров глицерина

Детальное описание синтетических методик было приведено ранее авторами в работе [22].

**Синтез 1,3-диэтиловых эфиров глицерина (ДЭЭГ).** В двугорлую круглодонную колбу, оснащенную обратным холодильником, делительной воронкой и магнитной мешалкой, загрузили этиловый спирт (902.9 г, 20 моль), после чего добавляли металлический натрий (143.8 г, 6.3 моль) в виде тонких сплюснутых стружек. После полного растворения натрия колбу нагревали до 45–50°C и по каплям через капельную воронку добавляли эпихлоргидрин (133.0 г, 1.4 моль). По мере введения эпихлоргидрина реакцию продолжали в течение 1 ч при перемешивании. По окончании реакции реакционную смесь отфильтровывали для отделения образовавшегося NaCl; непрореагировавший этанол отделяли от растворенного NaCl на роторном испарителе (остаточное давление 20 мм рт. ст., температура бани 80–90°C). Образовавшуюся смесь воды, этанола и эфиров разделяли вакуумной ректификацией (остаточное давление 20 мм рт. ст., флегмовое число 3–4) с получением изомерной смеси ДЭЭГ в кубе колонны. Основной компонент смеси — 1,3-диэтиловый эфир глицерина.

Получен 1,3-диэтоксипропан-2-ол, 178 г, 86%;  $T_{\text{кип.}} = 192\text{--}195^\circ\text{C}$ . Обнаружено (%): C — 56.64; H — 10.85. Рассчитано для  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$  (%): C — 56.73; H — 10.88. Согласно данным ГХ-ПИД, содержание целевого соединения в смеси составило 98.6%. Масс-спектр ионизации электронами полученного вещества совпал с масс-спектром, представленным в базе данных NIST 20.

**Синтез 1,3-диметиловых эфиров глицерина (ДМЭГ).** В двугорлую круглодонную колбу, оснащенную обратным холодильником, капельной воронкой и магнитной мешалкой, поместили метанол (2082.6 г, 65 моль) и гидроксид натрия (244 г, 6.3 моль). После полного растворения щелочки колбу нагрели до 45–50°C и по каплям через капельную воронку добавили эпихлоргидрин (413.3 г, 4.4 моль). По мере введения эпихлоргидрина реакция продолжалась в течение 1 часа при перемешивании. По окончании реакции реакционную смесь отфильтровали для отделения образовавшегося NaCl; метанол и ДМЭГ отделяли с помощью роторного испарителя (остаточное давление 20 мм рт. ст., температура бани 70–80°C). Полученную смесь ДМЭГ и метанола

отделяли вакуумной ректификацией (остаточное давление 20 мм рт. ст., флегмовое число 3–4) с получением изомерной смеси диметиловых эфиров глицерина (423 г). Основным компонентом смеси был 1,3-диметиловый эфир глицерина.

Получен 1,3-диметоксипропан-2-ол, 423 г, 81%.  $T_{\text{кип.}} = 164\text{--}167^\circ\text{C}$ . Обнаружено, %: C — 50.07; H — 10.12. Рассчитано для  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$  (%): C — 49.98; H — 10.07. Согласно данным ГХ-ПИД, содержание целевого соединения в смеси составило 99.2%. Масс-спектр ионизации электронами полученного вещества совпал с масс-спектром, представленным в базе данных NIST 20.

Анализ изомерного состава и чистоты проводили с помощью ГХ-ПИД прибор Кристаллокс-4000М, капиллярная колонка ГХ Supelco Nukol ( $30 \times 0.25 \times 0.25$ ), газ-носитель гелий (приложение А).

### Базовые топлива

В качестве моделей нефтяного дизельного топлива использовались летнее базовое топливо  $B_0$  и зимнее базовое топливо  $B_1$ . Обе фракции представляли собой гидроочищенные дизельные фракции без присадок, отобранные на нефтеперерабатывающих заводах России. Исходный биодизель  $B_{100}$  был приобретен у ООО “Биодизель” (Омск, Россия). Базовые топлива  $B_0$ ,  $B_1$  и  $B_{100}$  были охарактеризованы по основным свойствам в ходе исследования (см. раздел “Результаты и их обсуждение”).

**Методы определения свойств дизельных топлив.** Методы, использованные для определения свойств рассматриваемых дизельных топлив, приведены в табл. 2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Добавки эфиров глицерина и базовые топлива

Основные свойства образцов диэфиров, использованных в качестве добавок, представлены в табл. 3. По температуре кипения диэфиры глицерина соответствуют интервалу кипения дизельных топлив. Вязкости эфиров также имеют тот же порядок, что и типичные вязкости дизельных топлив. Высокая массовая доля кислорода (32–40 мас.%) определяет значение плотности, значительно более высокое по сравнению с углеводородным топливом. С позиций температур

**Таблица 2.** Методы определения показателей качества дизельных смесей

Свойства	Метод испытания	Воспроизводимость метода (единицы)	Оборудование
Плотность	ASTM D4052	$\pm 1.2 \text{ кг}/\text{м}^3$	Вибрационный плотномер ВИП-2МР, Термэкс, Россия
Вязкость	ASTM D445	$\approx 0.02 \text{ мм}^2/\text{с}$	Капиллярный вискозиметр ВПЖ-4, Термэкс, Россия
Фракционный состав	ASTM D86	$\pm 5^\circ\text{C}$	АРНП-ПХП, Промхимприбор, Россия
Окислительные свойства	ISO 12205	$\pm 12.9 \text{ мг}/\text{м}^3$	Термостат LT-830, ЛОИП, Россия
Предельная температура фильтруемости (ПТФ)	EN116	$\pm 1^\circ\text{C}$	ПТФ-ЛАБ-12, ЛОИП, Россия
Температура помутнения ( $T_{\text{пом.}}$ )	ASTM D6749	$\pm 1^\circ\text{C}$	ТПЗ-ЛАБ-12, ЛОИП, Россия
Температура застывания ( $T_{\text{заст.}}$ )	ASTM D7683	$\pm 1^\circ\text{C}$	—
Смазывающая способность	ISO 12156-1	$\pm 63 \mu\text{м}$	HFRR, PCS Instruments, Великобритания
Температура вспышки ( $T_{\text{всп.}}$ )	ISO 2719	$\pm 2.9^\circ\text{C}$	ТВЗ-ЛАБ-12, ЛОИП, Россия
Теплотворная способность	ASTM D4809	$\pm 100 \text{ кДж}/\text{кг}$	Калориметр бомбовый IKA C200, IKA, Германия
Испытания на медной пластинке	ISO 2160	—	—

**Таблица 3.** Основные физические свойства эфиров (описаны нами в работе [22])

Наименование добавки	Мол. масса	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Плотность при $20^\circ\text{C}, \text{ кг м}^{-3}$	Кинематическая вязкость при $20^\circ\text{C}, \text{ мм}^2 \text{ с}^{-1}$	Доля кислорода, мас.%
ДМЭГ	120	164–167	−114	1021.8	4.15	39.95
ДЭЭГ	148	192–195	−105	950.3	4.16	32.39

плавления, имеющих очень низкие значения (ниже  $-100^\circ\text{C}$ ), можно рассчитывать на определенное улучшение низкотемпературных свойств топлива при добавлении эфиров в топливо. В то же время, помимо собственной температуры плавления, добавки способны растворять парафин или солюбилизировать микрокристаллы, образующиеся при охлаждении топлива, что связано с низкотемпературными свойствами топлива. В целом измеренные нами основные свойства эфирных добавок хорошо соотносятся с ранее описанными Chang [13] и Leal-Duaso [23].

Для приготовления топливных смесей были использованы два основных базовых топлива. Если первым базовым топливом, не содержащим биодизельного компонента ( $B_0$ ), была гидроочищенная фракция летнего дизельного топлива, полученная из нефти, то в качестве второго компонента был использован образец биодизельного топлива, полученного на основе рапсового масла (см. жирнокислотный состав в табл. В.1, приложение В). В качестве дополнительного

компоненты для отдельных исследований низкотемпературных свойств была использована гидроочищенная фракция зимнего дизельного топлива В1 (табл. С.1, приложение С).

**Смеси биодизельного топлива и эфиров.** Для смесей типа [биодизель + эфирная добавка] была оценена зависимость плотности, кинематической вязкости, ПТФ, температуры помутнения и замерзания смеси от состава топлива. Все эти показатели в первую очередь характеризуют низкотемпературные свойства. Оценка расширенного перечня свойств в соответствии с ГОСТ 53605-2009 для смесей такого типа нецелесообразна, поскольку соответствующие стандарту смеси должны содержать не менее 96.5 мас.% метиловых эфиров жирных кислот. Поскольку плотность самих эфирных добавок значительно превышает плотность базового топлива  $B_{100}$  ( $889 \text{ кг}/\text{м}^3$ ), с увеличением концентрации эфира наблюдалось линейное возрастание плотности. Плотность товарных дизельных топлив нормирована действующими стандартами

**Таблица 4.** Зависимость плотности и вязкости топлива  $B_{100}$  (FAME) от количества добавок ДМЭГ/ДЭЭГ

Содержание эфира в $B_{100}$ , мас.%	Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>		Вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	
	ДМЭГ	ДЭЭГ	ДМЭГ	ДЭЭГ
0	889.5		5.410	
5	895.1	892.1	4.966	5.184
10	899.7	894.5	4.749	4.791
15	905.0	896.7	4.402	4.645
20	910.3	900.0	4.081	4.304
40	933.9	911.8	3.353	3.570

ми (например, 820–845 кг/м<sup>3</sup> для летних топлив по ГОСТ 32511-2013), поэтому при вовлечении добавок на основе производных глицерина их повышенная плотность должна быть учтена во избежание получения продукта, не отвечающего спецификации. Вязкость топлива также заметно снижалась с увеличением доли эфирной добавки (табл. 4), при этом характер зависимости был нелинейным. Более низкая вязкость топлива благоприятнее оказывается на процессе вспышки топлива, обеспечивая образование высокодисперсных капель. С учетом того, что вовлечение FAME в состав топлив обычно сопровождается повышением вязкости топлива, низкие собственные значения вязкости эфиров глицерина могут считаться положительными качествами этих потенциальных добавок [24].

Добавление эфиров глицерина к биодизельному топливу сопровождалось улучшением низкотемпературных свойств (табл. 5): ранее о способности смесей этиловых эфиров глицерина снижать  $T_{\text{пом.}}$  и  $T_{\text{заст.}}$  топлива FAME, полученных из соевых бобов и таллового масла, сообщалось в работе Pinto et al. [12]. Снижение с увеличением концентраций добавки наблюдалось по всем трем показателям (ПТФ,  $T_{\text{пом.}}$  и  $T_{\text{заст.}}$ ) для всех концентраций. Вместе с тем изменение показателей хотя и детектировалось четко, выходя за рамки сходимости метода, но имело относительно небольшую величину. Наибольший инкремент в изменении свойств наблюдался при добавлении 40 мас.% ДЭЭГ: ПТФ снизилось с  $-6.0$  до  $-8.5^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{пом.}}$  — с  $1.0$  до  $-3.5^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{заст.}}$  — с  $-4.0$  до  $-7.5^{\circ}\text{C}$ . Между действием метилового и этилового диэфиров существенной разницы не наблюдалось.

Полученные данные по влиянию добавок на низкотемпературные свойства могут быть

сопоставлены с литературными. Так, в работе Pinto et al. [12] смесь, состоящая из 65%monoэтилового, 19%диэтилового и 16%триэтилового эфира глицерина, вовлекалась в состав биодизельного топлива в количестве 0.5–1.0 об.%. Снижение  $T_{\text{пом.}}$  и  $T_{\text{заст.}}$  при этом составляло 4–5°C, что значительно выше наблюдаемых нами инкрементов. Вместе с тем полученные нами данные по метиловым эфирам соотносятся с данными работы [14]: добавление смеси метиловых эфиров в количествах 3–10 об.% вызывало снижение  $T_{\text{пом.}}$  на  $1.5^{\circ}\text{C}$ . Наблюданное нами действие добавок эфиров на низкотемпературные свойства топлива  $B_{100}$  также было близким к описанному Melero et al. [4] для трет-бутиловых эфиров глицерина. Следует также отметить, что для биодизельных смесей

**Таблица 5.** Действие добавок ДМЭГ и ДЭЭГ на низкотемпературные свойства базового топлива FAME  $B_{100}$ 

Содержание эфира в $B_{100}$ , мас. ом	ПТФ, °C	$T_{\text{п.}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{заст.}}, ^{\circ}\text{C}$
ДМЭГ			
0	-6	1	-4
5	-7	-1	-4
10	-7	-1	-6
15	-9	-2	-6
20	-8	-3	-6
40	-8	-3	-7
ДЭЭГ			
0	-6	1	-4
5	-8	-1	-4
10	-7	-1	-4
15	-10	-2	-4
20	-9	-2	-6
40	-9	-4	-8

$B_{100}$  ни одно из низкотемпературных свойств (ПТФ,  $T_{\text{ном.}}$ ,  $T_{\text{заст.}}$ ) не определяется стандартом ГОСТ 53605-2009.

**Смеси дизельного топлива нефтяного происхождения и эфиров.** Получаемые на основе биоглицерина эфиры могут выступать как самостоятельные добавки дизельного топлива без совместного вовлечения с биодизельным компонентом на основе FAME. Теоретически в этом случае использование таких добавок способно составить некоторую конкуренцию вовлечению FAME, поскольку в этом случае также решается задача получения дизельного топлива с содержанием возобновляемого компонента. При этом можно ожидать, что низкие температуры застывания эфиров обеспечат отсутствие негативного влияния на низкотемпературные свойства формулируемого дизельного топлива по сравнению с типично наблюдаемым при добавлении FAME (особенно богатого эфирами насыщенных жирных кислот).

При добавлении эфиров к базовому топливу  $B_0$  в целом наблюдался тот же характер изменения основных свойств, что и для биодизеля (табл. 6). Плотность топлива возрастает, причем для смеси с добавкой 10% ДМЭГ превышает максимально допустимое значение (845 кг/м<sup>3</sup> в соответствии со стандартом ГОСТ 32511-2013). Вязкость топлива снижается с повышением концентрации добавки, оставаясь при этом внутри диапазона

нормативных значений. Добавки эфиров в общем снижают среднюю температуру кипения топлива без существенного изменения кривой дистилляции; схожий характер был ранее описан для добавок *трет*-бутиловых эфиров глицерина в дизельные топлива [25]. Коррелирующий с фракционным составом показатель “температура вспышки” также меняется в сторону снижения, имеющего максимальное значение в 16°C для смеси  $B_0$  с 10 мас.% ДМЭГ. Как по показателям фракционного состава, так и по кинематической вязкости все исследованные образцы отвечали нормативам стандарта ГОСТ 32511-2013.

Поскольку исходная фракция  $B_0$  является гидроочищенной (содержание серы менее 5 мг/кг) и одновременно не содержит противовоздушных присадок, ее показатель смазывающей способности (492 мкм) превышает максимально допустимое значение (460 мкм). Введение эфиров глицерина в состав топлива сопровождается улучшением смазывающей способности. Например, для смеси [ $B_0 + 10\%$  ДЭЭГ] средний диаметр пятна износа составлял 309 мкм, что отвечает нормативному значению даже с учетом воспроизведимости метода, причем обе эфирные добавки обеспечивали примерно одинаковое улучшение смазывающей способности. Ранее для родственных кислородсодержащих соединений класса эфиров подобный эффект был описан нами для *ди-трет*-бутиловых эфиров глицерина [26]; не-

Таблица 6. Действие добавок ДМЭГ и ДЭЭГ на основные свойства летнего дизельного топлива  $B_0$

Смесь	$B_0$ (исходное летнее дизельное топливо)	5 мас.% ДМЭГ	10 мас.% ДМЭГ	5 мас.% ДЭЭГ	10 мас.% ДЭЭГ
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	835.1	840.6	846.6	838.4	843.2
Вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	3.255	2.986	2.893	3.064	2.954
ПТФ, °C	-5.0	-5.0	-7.0	-6.0	-5.0
$T_{\text{ном.}}, ^\circ\text{C}$	-1.5	-1.5	2.5	-1.5	-0.5
$T_{\text{заст.}}, ^\circ\text{C}$	-8.0	-9.0	-9.0	-9.0	-9.0
$T_{\text{всп.}}, ^\circ\text{C}$	77	59	61	71	69
Фракционный состав, % об./°C					
$T_{\text{н.к.}}$	191	153	147	175	172
$T_{10}$	228	195	179	210	200
$T_{50}$	277	274	270	274	270
$T_{90}$	336	335	334	335	333
$T_{95}$	352	352	351	352	350
Смазывающая способность, мкм	492	385	352	345	309

которое улучшение смазывающей способности наблюдалось также для диалкиловых эфиров [27].

Действие добавок эфиров на низкотемпературные свойства топлива  $B_0$  имеет неоднозначный характер. С одной стороны, по показателям ПТФ и  $T_{\text{заст.}}$  для всех смесей топлива  $B_0$  с эфирами наблюдается незначительное уменьшение на 1–2°C; с другой — наблюдается определенное повышение  $T_{\text{ном.}}$ , наиболее выраженное для топлива с добавкой 10 мас.% ДМЭГ, для которого увеличение температуры помутнения составило 4°C (табл. 6). Ввиду малого значения инкрементов были проведены дополнительные измерения с использованием зимнего базового топлива  $B_1$  (табл. 7). Было установлено, что изменение ПТФ при введении в состав топливных смесей эфиров глицерина также характеризуется незначительным снижением (1–2°C). При этом в случае зимнего топлива улучшение температуры застывания имеет более высокую величину: например, снижение на 8°C достигается уже при добавлении 5 мас.% ДЭЭГ. В отношении температуры помутнения были получены неожиданные результаты, резко различающиеся для двух добавок. Так, добавление в топливо ДЭЭГ не вызывает практически никакого изменения показателя  $T_{\text{ном.}}$ , в то время как добавление ДМЭГ приводит к смесям, имеющим температуру помутнения в интервале 13–15°C. По всей видимости, для этих смесей наблюдаемый эффект вызван относительно высокой гидрофильтностью диметиловых эфиров глицерина, неограниченно смешивающихся с водой. Такие производные глицерина, как золькеталь или моно-*трет*-бутиловый эфир, также имеют ограниченную смешиваемость с дизельными топливами [25, 28]. В этом случае причины помутнения заключаются в снижении растворимости эфира в дизельном топливе при снижении температуры; на точку помутнения также должно действовать содержание воды в смеси (подобно этанолсодержащим бензинам). В самом деле, при внесении в пробу [ $B_1 + 5$  мас.% ДМЭГ] объемом 10 мл микрокапли воды объемом ≈1 мкл пробы моментально помутнела при комнатной температуре. Очевидно, гидрофильтность диглицериловых эфиров глицерина существенно ниже по сравнению с диметиловыми: в их случае при внесении в топливную смесь микрокапли воды помутнения не наблюдалось. Таким образом, отрицательное влияние добавок диметиловых

**Таблица 7.** Действие добавок ДМЭГ и ДЭЭГ на низкотемпературные свойства зимнего дизельного топлива  $B_1$

Смесь	$B_1$	5 мас.% ДМЭГ	10 мас.% ДМЭГ	5 мас.% ДЭЭГ	10 мас.% ДЭЭГ
ПТФ, °C	−25	−27	−26	−26	−27
$T_{\text{п.}}, ^\circ\text{C}$	−20	15	13	−20	−21
$T_{\text{з.}}, ^\circ\text{C}$	−40	−44	−46	−48	−49

эфиров глицерина на температуру помутнения дизельных топлив объясняется их ограниченной смешиваемостью с углеводородами.

Проблема гетерогенизации этанолсодержащих бензинов [29] при понижении температуры и повышении содержания воды в смеси. Как правило, эта проблема решается совместным вовлечением этанола в бензин с другими соединениями (обычно, спиртами жирного ряда — пропиловыми, бутиловыми и т.д.), которые играют роль сорасторовителя. По всей видимости, в данном случае вовлечение диметиловых эфиров глицерина в дизельные топлива также должно сопровождаться наличием третьего компонента, гидрофильтность которого занимает промежуточное положение между углеводородным дизельным топливом и добавкой. Наиболее очевидным компонентом такого рода является биодизельное топливо на основе FAME. По остальным рассмотренным свойствам добавление в петродизель 5–10 мас.% добавок на основе эфиров глицерина приводило к улучшению большинства свойств либо не вызывала явного ухудшения качества.

**Трехкомпонентные смеси.** Свойства трехкомпонентных смесей, приготовленных путем добавления в дизельное топливо нефтяного происхождения как биодизеля (FAME), так и эфирных добавок, представлены в табл. 8. Выбранные здесь составы смесей симулируют задачу составления топлива с содержанием возобновляемого компонента 20 мас.% при варировании состава последнего.

Для ряда показателей характер изменения был полностью аналогичен описанному и обсужденному выше для смесей типа [эфирная добавка + петродизель] (плотность, вязкость, температура вспышки, фракционный состав). В отношении вязкости следует заметить, что повышение содержания эфирной добавки в смеси “компен-

**Таблица 8.** Воздействие добавок ДМЭГ и ДЭЭГ на основные свойства трехкомпонентных смесей с биодизелем  $B_{100}$  и летним дизелем  $B_0$ 

Смесь	$B_0$	$B_{20/0}$	ДМЭГ				ДЭЭГ			
			$B_{18/2}$	$B_{16/4}$	$B_{12/8}$	$B_{10/10}$	$B_{18/2}$	$B_{16/4}$	$B_{12/8}$	$B_{10/10}$
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	835.1	845.5	847.2	848.6	853.2	853.5	846.3	847.1	848.2	848.4
Вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	3.255	3.588	3.450	3.256	3.120	2.619	3.432	3.366	3.158	3.069
ПТФ, °C	-5.0	-4.0	-4.0	-4.0	-4.0	-8.0	-4.0	-3.5	-4.0	-8.0
$T_{\text{пп}}$ , °C	-1.5	-1.5	-0.5	0.0	0.5	0.0	-0.5	-0.5	0.5	0.5
$T_{\text{з.}}$ , °C	-8.0	-7.0	-9.0	-10.0	-10.5	-9.0	-9.5	-10.5	-10.0	-9.0
$T_{\text{всп.}}$ , °C	77	80	72	68	64	62	76	75	72	71
Окислительная стабильность, г/м <sup>3</sup>	<1	-	-	-	-	17.0	-	-	-	15.5
Фракционный состав, % об./°C										
$T_{\text{н.к.}}$	191	180	168	152	144	139	155	157	162	163
$T_{10}$	228	232	217	202	184	179	220	215	205	201
$T_{50}$	277	292	289	285	279	275	287	285	279	276
$T_{90}$	336	248	347	345	343	338	348	346	342	339
$T_{95}$	352	360	359	360	358	353	360	360	356	353

сирует” повышение вязкости, неизбежное при добавлении FAME к углеводородному топливу.

Действие добавок эфира на низкотемпературные свойства имеет иной характер. Так, добавление эфиров в количестве 2–8 мас.% при соответствующем содержании биодизельного компонента в 12–18 мас.% практически не имеет влияния на ПТФ (изменение в пределах 1.5°C), вызывает небольшое ухудшение  $T_{\text{ном.}}$  (до 2°C) и снижает  $T_{\text{заст.}}$  на 2.0–3.5°C. При увеличении содержания эфирной добавки до 10% (смеси  $B_{10/10}$ ) к эффекту добавляется резкое снижение ПТФ на 4°C (в обоих случаях с -4.0 до -8.0°C). Это позволяет заключить, что введение ДМЭГ в топливо вместе с FAME позволяет компенсировать тенденцию этой добавки к помутнению в результате ограниченной растворимости в петродизеле. Для трехкомпонентных смесей, содержащих ДЭЭГ, изменение показателя  $T_{\text{ном.}}$  было незначительным (порядка 1°C).

Так же, как и в случае с двухкомпонентными смесями типа [эфир глицерина + петродизеля], нами были проведены дополнительные измерения низкотемпературных свойств трехкомпонентных смесей на основе базового зимнего дизельного топлива  $B_1$  (табл. 9). По всем трем показателям, характеризующим низкотемпературные свойства, введение эфиров глицерина в смеси нефтяного и биодизельного топлива

**Таблица 9.** Воздействие добавок ДМЭГ и ДЭЭГ на низкотемпературные свойства трехкомпонентных смесей биодизеля  $B_{100}$  и зимнего дизельного топлива  $B_1$ 

Смесь	Исходное топливо $B_1$	$B_{20/0}$	ДМЭГ		ДЭЭГ	
			$B_{16/4}$	$B_{10/10}$	$B_{16/4}$	$B_{10/10}$
ПТФ, °C	-25	-28	-28	-27	-28	-29
$T_{\text{пп}}$ , °C	-20	-15	-19	-17	-17	-15
$T_{\text{з.}}$ , °C	-0	-25	-25	-29	-26	-31

имеет нейтральный или положительный эффект. Например, по показателю ПТФ значимых изменений не наблюдалось для всех рассмотренных составов (интересно, что этот показатель был на 3°C ниже для смеси  $B_{20/0}$  по сравнению с базовым топливом  $B_1$ ).

По двум другим показателям низкотемпературных свойств ( $T_{\text{ном.}}$  и  $T_{\text{заст.}}$ ) добавление биодизеля к углеводородной фракции ухудшало ее свойства: наблюдалось снижение  $T_{\text{ном.}}$  и  $T_{\text{заст.}}$  на 5 и 15°C соответственно. Введение в состав эфирных добавок позволяло скомпенсировать это ухудшение низкотемпературных свойств. Так, при добавлении 20%  $B_{100}$  была получена смесь с  $T_{\text{ном.}} = -15$  °C, в то время как добавление 16%  $B_{100}$  и 4% ДМЭГ вело к смеси с  $T_{\text{ном.}} = -19$  °C. Для других смесей величина этого эффекта была меньше, но ни для одного из исследованных образцов не было зарегистрировано обратной тенденции:

лишь образец  $B_{10/10}$  с добавкой ДЭЭГ показывал нулевое изменение  $T_{\text{ном}}$  относительно образца  $B_{20/0}$ . Влияние эфирной добавки на величину  $T_{\text{ном}}$  было минимально (изменение в пределах 1°C) при ее количестве, равном 4% (смеси состава B<sub>16/4</sub>, табл. 9). При увеличении количества добавки до 10% (смеси состава  $B_{10/10}$ ) наблюдалось заметное снижение  $T_{\text{ном}}$  относительно смесей  $B_{20/0}$ , составившее 4–6°C. Таким образом, именно в трехкомпонентных смесях на основе зимнего дизельного топлива добавки метиловых и этиловых эфиров глицерина оказывают наиболее эффективное действие, не вызывая ухудшения ни одного из показателей, характеризующих низкотемпературные свойства, и позволяя скомпенсировать их ухудшение, обусловленное введением биодизельного компонента в углеводородную фракцию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние добавок диметилового и диэтилового эфиров глицерина (1,3-диметоксипропан-2-ол — ДМЭГ; 1,3-диэтоксипропан-2-ол — ДЭЭГ) на основные свойства дизельных топлив различного состава. При вовлечении эфиров глицерина в состав рапсового биодизельного топлива (исходный FAME) в концентрациях 5–40 мас.% наблюдалось аддитивное повышение плотности, снижение вязкости и улучшение низкотемпературных свойств (ПТФ,  $T_{\text{ном}}$  и  $T_{\text{заст.}}$ ) на 2–3°C. Добавление 5–10 мас.% эфиров глицерина к дизельной фракции нефтяного происхождения также сопровождалось изменением плотности, вязкости и других показателей качества; при этом изменение низкотемпературных свойств имело неоднозначный характер: снижению ПТФ и  $T_{\text{заст.}}$  отвечало соразмерное повышение  $T_{\text{ном}}$ . Добавление 5%-ной эфирной добавки к нефтяному дизельному топливу не сопровождалось заметным ухудшением качества топлива и выходом его за рамки требований стандартов. Наконец, эфиры глицерина были рассмотрены как составляющие трехкомпонентных смесей типа [эфир + FAME + дизель]. Замещение части биодизельного компонента эфирной добавкой позволяет добиться некоторого улучшения низкотемпературных свойств (главным образом, показателя  $T_{\text{заст.}}$ ), а также снижения вязкости топлива. Полученные данные по трехкомпонентным смесям (наилучшие показатели ПТФ и вязкости были представлены в смесях  $B_{10/10}$  для ДМЭГ и ДЭЭГ) позволяют заключить, что характер влияния эфирных добавок

на качество топлива не является препятствием для их применения наряду с биодизельным топливом.

Влияние добавок диметиловых эфиров глицерина на цетановое число дизельных топлив было описано ранее [13]: согласно литературным данным, ЦЧ для ДМЭГ составляет 58 единиц (что близко к типичным значениям ЦЧ для биодизельного топлива на основе МЭЖК), в то время как согласно ГОСТ Р 32511-2013 для товарного топлива ЦЧ должно составлять не менее 51 единицы. Таким образом, при вовлечении диэфиров глицерина в состав дизельных топлив в количествах до 10 об.% следует ожидать минимальных изменений цетанового числа, существенно не меняющих воспламеняемости смеси.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Ю. И. Порукову и Р. С. Борисова (ИНХС РАН) за проведение ГХ-ПИД и ГХ-МС анализов. Экспериментальные работы по исследованию свойств бензиновых смесей проводились с использованием аппаратуры кафедры “Технология переработки нефти” Государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В. М. Капустин является членом редколлегии журнала “Нефтехимия”, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Лаврентьев Владимир Александрович*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4394-6950>

*Султанова Мадина Утимуратовна*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1588-3486>

*Рамазанов Джамалутдин Нажмутдинович*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6281-8858>

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

*Столоногова Татьяна Игоревна*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5286-8985>

*Кожевникова Юлия Викторовна*, ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-9555-6601>

*Чернышева Елена Александровна*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3212-3748>

*Капустин Владимир Михайлович*, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1814-5171>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sedghi R., Shahbeik H., Rastegari H., Rafiee S., Peng W., Nizami A.-S. et al.* Turning biodiesel glycerol into oxygenated fuel additives and their effects on the behavior of internal combustion engines: A comprehensive systematic review // *Renew Sustain Energy Rev.* 2022. V. 167. ID112805.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112805>
2. *Kaur J., Sarma A.K., Jha M.K., Gera P.* Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues // *Biotechnol Reports.* 2020. V. 27. ID e00487.  
<https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00487>
3. *Olson A.L., Tunér M., Verhelst S.* A concise review of glycerol derivatives for use as fuel additives // *Heliyon.* 2023. V. 9. № 1. ID e13041.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13041>
4. *Melero J.A., Vicente G., Morales G., Paniagua M., Bustamante J.* Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN14214 quality parameters // *Fuel.* 2010. V. 89. № 8. P. 2011–2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>
5. *Kowalski Z., Kulczycka J., Verhé R., Desender L., De Clercq G., Makara A., Generowicz N., Harazin P.* Second-generation biofuel production from the organic fraction of municipal solid waste // *Front Energy Res.* 2022. V. 10. P. 5143–5144.  
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.919415>
6. *Shravan T.* Synthesis of Glycerol Based Fuel Additives to Reduce NO<sub>x</sub> Emissions from Diesel Engines Operated on Diesel and Biodiesel fuels by SNCR // Diss. Ph D. TU-Braunschweig, Germany. 2010
7. *Samoilov V.O., Borisov R.S., Stolonogova T.I., Zarezin D.P., Maximov A.L., Bermeshev M.V., Chernysheva E.A., Kapustin V.M.* Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part II: Gasoline-blending characteristics of glycerol and glycol derivatives with C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> alkyl(idene) substituents // *Fuel.* 2020. V. 280. ID118585.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118585>
8. *Samoilov V.O., Stolonogova T.I., Ramazanov D.N., Tyurina E.V., Lavrent'ev V.A., Porukova Y.I., Chernysheva E.A., Kapustin V.M.* tert-Butyl ethers of renewable diols as oxygenated additives for motor gasoline. part I: glycerol and propylene glycol ethers // *Petrol. Chemistry.* 2023. V. 63. № 4. P. 428–436.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544123010061>
9. *Bozkurt Ö.D., Yilmaz F., Baglar N., Celebi S., Uzun A.* Compatibility of di- and tri-tert-butyl glycerol ethers with gasoline // *Fuel.* 2019. V. 255. ID115767.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115767>
10. *Saengarun C., Petsom A., Tungasmita D.N.* Etherification of glycerol with propylene or 1-butene for fuel additives // *Sci World J.* 2017. V. 2017. P. 1–11.  
<https://doi.org/10.1155/2017/4089036>
11. *Ikizer B., Oktar N., Dogu T.* Etherification of glycerol with C<sub>4</sub> and C<sub>5</sub> reactive olefins // *Fuel Process Technol.* 2015. V. 138. P. 570–577.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.039>
12. *Pinto B.P., de Lyra J.T., Nascimento J.A.C., Mota C.J.A.* Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel // *Fuel.* 2016. V. 168. P. 76–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.052>
13. *Chang J.-S., Lee Y.-D., Chou L.C.-S., Ling T.-R., Chou T.-C.* Methylation of glycerol with dimethyl sulfate to produce a new oxygenate additive for diesels // *Ind Eng Chem Res.* 2012. V. 51. № 2. P. 655–661.  
<https://doi.org/10.1021/ie201612t>
14. *Sakdasri W., Ngamprasertith S., Saengsuk P., Sawangkeaw R.* Supercritical reaction between methanol and glycerol: The effects of reaction products on biodiesel properties // *Energy Convers Manag.* 2021. V. 12. ID100145.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100145>
15. *Veiga P.M., Gomes A.C.L., Veloso C.O., Henriques C.A.* Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties // *Appl Catal A Gen.* 2017. V. 548. P. 2–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.042>
16. *Lemos C.O.T., Rade L.L., Barrozo M.A. de S., Cardozo-Filho L., Hori C.E.* Study of glycerol etherification with ethanol in fixed bed reactor under high pressure // *Fuel Process Technol.* 2018. V. 178. P. 1–6.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.015>
17. *Melero J.A., Vicente G., Paniagua M., Morales G., Muñoz P.* Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts // *Bioresour Technol.* 2012. V. 103. № 1. P. 142–151.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.105>

18. *Jia G., Zhang Y., Liu L., Li Y., Lv B.* Gas-phase catalytic dehydration of glycerol with methanol to methyl glyceryl ethers over phosphotungstic acid supported on alumina // ACS Omega. 2021. V. 6. № 44. P. 29370–29379.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02891>
19. *Yuan Z., Xia S., Chen P., Hou Z., Zheng X.* Etherification of biodiesel-based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glyceryl ethers // Energy & Fuels. 2011. V. 25. № 7. P. 3186–3191.  
<https://doi.org/10.1021/ef200366q>
20. *Pariente S., Tanchoux N., Fajula F.* Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts // Green Chem. 2009. V. 11. № 8. ID1256.  
<https://doi.org/10.1039/b905405g>
21. *Ang G.T., Tan K.T., Lee K.T.* Recent development and economic analysis of glycerol-free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production // Renew Sustain Energy Rev. 2014. V. 31. P. 61–70.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.004>
22. *Samoilov V., Lavrentev V., Sultanova M., Ramazanov D., Kozhevnikov A., Shandryuk G., et al.* Methyl and ethyl ethers of glycerol as potential green low-melting technical fluids // molecules. 2023. V. 28. № 22. ID7483.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28227483>
23. *Leal-Duaso A., Pérez P., Mayoral J.A., García J.I., Pires E.* Glycerol-derived solvents: synthesis and properties of symmetric glyceryl diethers // ACS Sustain Chem Eng. 2019. V. 7. № 15. P. 13004–13014.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02105>
24. *Pandey R.K., Rehman A., Sarviya R.M.* Impact of alternative fuel properties on fuel spray behavior and atomization // Renew Sustain Energy Rev. 2012. V. 16. № 3. P. 1762–1778.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.010>
25. *Burger J.L., Baibourine E., Bruno T.J.* Comparison of diesel fuel oxygenate additives to the composition-explicit distillation curve method. part 4: alcohols, aldehydes, hydroxy ethers, and esters of butanoic acid // Energy & Fuels. 2012. V. 26. № 2. P. 1114–1123.  
<https://doi.org/10.1021/ef2016655>
26. *Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maximov A.L., Bagdasarov L.N.* Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives // Fuel. 2016. V. 172. P. 310–319.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.024>
27. *Anastopoulos G., Lois E., Zannikos F., Kalligeros S., Teas C.* The tribological behavior of alkyl ethers and alcohols in low sulfur automotive diesel // Fuel. 2002. V. 81. № 8. P. 1017–1024.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00013-3)
28. *Lin C.-Y., Tsai S.-M.* Emission characteristics of a diesel engine fueled with nanoemulsions of continuous diesel dispersed with solketal droplets // J. Environ Sci Heal Part A. 2020. V. 55. № 3. P. 224–229.  
<https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1682366>
29. *Johansen T., Schramm J.* Low-Temperature Miscibility of Ethanol-Gasoline-Water Blends in Flex Fuel Applications // Energy Sources. Part A. Recover Util Environ Eff. 2009. V. 31. № 18. P. 1634–1645.  
<https://doi.org/10.1080/15567030903021897>

## ПОВЫШЕНИЕ ТРОПИКОСТОЙКОСТИ УРЕАТНЫХ ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

© 2024 г. А. С. Лядов<sup>1,\*</sup>, А. А. Кочубеев<sup>1</sup>,  
Ю. В. Костина<sup>1</sup>, Во Тхи Ле Куен<sup>2</sup>, Фам Дай Зыонг<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
г. Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский  
и технологический центр,  
Социалистическая Республика Вьетнам, г. Ханой, 122045 Вьетнам  
E-mail: \*lyadov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 9 ноября 2024 г.

После доработки 4 декабря 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

В работе представлены результаты длительных натурных испытаний уреатных пластичных смазок: исследуемые образцы экспонировались в условиях тропического климата Вьетнама в течение 18 мес. С целью повышения устойчивости уреатных смазок к неблагоприятным факторам окружающей среды тропического климата изучено введение в их состав структурного модификатора на основе органомонтмориллонита марки Cloisite-20. Показано, что введение структурного модификатора позволяет сохранять структурно-механические свойства смазки без существенных изменений при длительном воздействии неблагоприятных факторов тропического климата Вьетнама (например, относительное снижение предела прочности для смазки с модификатором не превышало 20–25%). Таким образом, при создании композиций уреатных пластичных смазок можно рекомендовать вводить в их состав структурные модификаторы при эксплуатации в условиях тропического климата.

**Ключевые слова:** смазочное материаловедение, уреатные пластичные смазки, климатическое воздействие, тропический климат, деградация пластичной смазки, структурный модификатор

DOI: 10.31857/S0028242124060094, EDN: MFCANY

Использование смазочных материалов в современной технике позволяет обеспечить безопасную, длительную и экономически эффективную эксплуатацию движущихся механизмов [1]. В узлах трения, в которых смазочный материал должен длительное время удерживаться на трущихся поверхностях, или в случаях, когда подача жидкого масла невозможна, используют пластичные смазки, обладающие комплексом физико-химических и эксплуатационных свойств, обеспечивающих должный уровень защиты поверхностей [2]. На работоспособность смазки, помимо механического и термического, могут оказывать воздействие неблагоприятные факторы окружающей среды (например, влажность, УФ-излучение, температура и др.) [3, 4].

С целью установления влияния факторов окружающей среды на физико-химические и эксплуатационные свойства функциональных материалов требуется проведение длительных натурных испытаний в условиях, приближенных к реальной эксплуатации. С целью получения адекватных экспериментальных данных длительность таких исследований может достигать нескольких лет [5, 6].

Одним из направлений совместных исследований Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН и Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра является натурное изучение процессов деграда-

ции уреатных пластичных смазок при воздействии факторов тропического климата Вьетнама и создание подходов, позволяющих получать композиции уреатных смазок, устойчивых к таким воздействиям.

В качестве объектов исследования были выбраны смазки, загущенные димочевинами, так как они обладают повышенной термической, химической и механической стабильностью по сравнению с мыльными смазками и находят все более широкое применение, особенно в ответственных узлах трения [7, 8].

Ранее в работе [9] были представлены результаты, демонстрирующие изменение свойств уреатной смазки после семи месяцев экспонирования, а также влияние введения в ее состав гидрофобизированного модификатора на основе органомонтмориллонита марки Cloisite-20. Показано, что за такой промежуток времени происходит снижение предела прочности и уменьшение количества отделяемого масла при измерении коллоидной стабильности исследуемых образцов. Было предположено, что деградация смазки в условиях тропического климата в первую очередь связана с разрушением трехмерного структурного каркаса, формируемого загустителем. Также были получены неоднозначные данные по воздействию введения модификатора на устойчивость смазочного материала в процессе экспонирования.

Данная работа является логическим продолжением исследования, описанного в [9]. Цель исследования — изучение особенностей изменения физико-химических свойств немодифицированных и модифицированных органомонтмориллонитом уреатных смазок при длительном экспонировании (в течение 7, 12 и 18 месяцев) на трех климатических испытательных станциях Тропического центра на территории Вьетнама.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспонирования в условиях тропического климата была выбрана уреатная пластичная смазка, полученная загущением смеси синтетических базовых масел димочевиной, получаемой при взаимодействии полиметиленфенилизоцианата, анилина и смеси первичных жирных аминов. Модификацию смазки осуществляли путем механического добавления к ней 1 мас.% гидро-

фобизированного органомонтмориллонита марки Cloisite-20. Подробное описание объектов исследования приведено в работе [9].

Образцы смазок размещали для длительного экспонирования на двух климатических испытательных станциях (КИС) и многофункциональной научно-исследовательской и испытательной станции (МНИИС) Тропического центра:

1. КИС Хоя Лак, пригород г. Ханоя, район влажного тропического климата (тропический муссонный). Образцы размещали на двух стенах: на открытой травяной и бетонной площадках под навесом;

2. МНИИС Дам Бай, залив Нячанг, остров Че, район морского тропического климата. Образцы размещали на открытой травяной площадке;

3. КИС Кан Зо, район г. Хошимина, зона мангровых лесов с прибрежным морским тропическим климатом. Образцы размещали на двух стенах: на открытой травяной и бетонной площадках под навесом.

Образцы пластичных смазок в открытых чашках Петри размещали на специально оборудованных площадках, снятие образцов с экспонирования осуществляли через 7, 12 и 18 месяцев. Для исходных смазок и смазок после экспонирования были определены базовые физико-химические показатели: температура каплепадения (ГОСТ 6793-74 “Нефтепродукты. Метод определения температуры каплепадения”), предел прочности (ГОСТ 7143-73 “Смазки пластичные. Метод определения предела прочности и термоупрочнения” (метод А)), коллоидная стабильность (ГОСТ 7142-74 “Смазки пластичные. Методы определения коллоидной стабильности”). Трибологические характеристики полученных смазок изучали на четырехшариковой машине трения (ГОСТ 9490-75 “Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине”).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены фотографии пластичных смазок, которые находились на экспонировании на КИС Дам Бай и Кан Зо и размещались на травяных площадках. Внешний вид смазок с других площадок принципиально не отличал-

ся от представленных на рисунке. Немодифицированная смазка постепенно изменяла свой цвет, становясь более темной при увеличении длительности экспонирования, и за 18 месяцев ее цвет изменился от светло-коричневого до бурого. Цвет модифицированной смазки через семь месяцев становился темно-коричневым и при дальнейшем экспонировании не претерпевал существенных изменений. Цвет смазок, которые были размещены на открытых площадках, был более темным, чем у смазок, размещенных под навесами, что косвенно свидетельствует о более интенсивном протекании некоторых процессов под действием УФ-излучения, причем в присутствии наполнителя эти процессы интенсивнее, чем у смазок без него. Следует отметить, что ранее [9] нами было установлено, изменений в химической структуре смазок на основании анализа их ИК-спектров выявлено не было.

Для выявления происходящих с исследуемыми смазками превращений для всех образцов были определены основные физико-химические показатели, которые обычно используют для оценки свойств пластичных смазок. Измененные значения температуры каплепадения, колloidной стабильности, предела прочности и диаметра пятна износа приведены в табл. 1.

Введение модификатора практически не сказывается на изменении температуры каплепадения ( $233^{\circ}\text{C}$  — немодифицированная смазка и  $237^{\circ}\text{C}$  — модифицированная смазка). При экспонировании наблюдается снижение температуры каплепадения для всех образцов; при этом для немодифицированной смазки снижение более выражено и в некоторых случаях достигает 15%, для модифицированной смазки максимальное снижение температуры каплепадения не превышает 6%, что является несущественным.

Длительность экспонирования, мес.	МНИИС Дам Бай (Нячанг), травяная площадка		КИС Кан Зо (Хошимин), травяная площадка	
	немодифицированная смазка	модифицированная смазка	немодифицированная смазка	модифицированная смазка
0				
7				
12				
18				

Рис. 1. Изменение внешнего вида уреатных пластичных смазок в ходе экспонирования в различных местах на территории Вьетнама.

**Таблица 1. Основные физико-химические свойства исследуемых уреатных пластичных смазок после 7, 12 и 18 месяцев экспонирования в климатических условиях Вьетнама**

Образец	Испытательная станция	Температура каплепадения, °С	Коллоидная стабильность при 20°C, % выделившегося масла	Прелеп прочности при 20°C, Па	Диаметр пятна износа, мм						
					7	12	18	7	12	18	
<b>Длительность экспонирования, мес.</b>											
Исходный образец до экспонирования		233	11.6	650							0.79
КИС Хоа Лак (Ханой), под навесом	222	224	222	9.9	12.25	16.18	520	436	134	0.51	0.45
КИС Хоа Лак (Ханой), открытая бетонная площадка	225	204	200	10.2	17.12	17.79	500	187	80	0.68	0.37
МНИИС Дам Бай (Нячанг), открытая травяная площадка	220	216	214	10.8	14.38	13.41	510	237	109	0.68	0.40
КИС Кан Зо (Хошимин), под навесом	230	224	217	10.7	15.89	17.14	520	106	60	0.51	0.44
КИС Кан Зо (Хошимин), открытая травяная площадка	220	213	211	10.1	15.02	14.23	500	267	258	0.52	0.35
Исходный образец до экспонирования		237	7.84	837							0.61
КИС Хоа Лак (Ханой), под навесом	239	236	234	5.17	5.26	4.95	820	815	750	1.04	0.94
КИС Хоа Лак (Ханой), открытая бетонная площадка	236	229	226	5.32	4.36	4.52	780	720	710	1.06	0.95
МНИИС Дам Бай (Нячанг), открытая травяная площадка	238	236	231	4.29	4.20	4.11	750	736	790	0.89	0.93
КИС Кан Зо (Хошимин), под навесом	239	236	227	5.30	5.12	4.36	639	542	478	1.02	0.86
КИС Кан Зо (Хошимин), открытая травяная площадка	234	225	225	5.28	4.99	4.25	649	581	437	0.86	0.77

Длительность экспонирования не оказывает значимого отрицательного влияния на температуру каплепадения исследуемых смазок.

Более значимые изменения происходят с показателями, отражающими структурные особенности смазок, а именно с пределом прочности и коллоидной стабильностью. Первая из них — важнейший физико-химический показатель пластичных смазок — предел их прочности, отражающий структурно-механические свойства смазочного материала, и снижение значения которого негативно сказывается на эксплуатационных свойствах смазки, в том числе и на длительность ее работы в узле трения. Из начальное введение гидрофобизированного органомонтмориллонита в состав исходной смазки увеличивает предел ее прочности более чем на 20%.

В табл. 1 представлены абсолютные значения предела прочности, а на рис. 2 — зависимость относительного уменьшения предела прочности от длительности и условий экспонирования.

Смазка без модификатора при длительном воздействии факторов тропического климата быстро теряет свою структурно-механическую прочность (предел прочности уменьшается на 80–90%), что обусловлено разрушением трехмерного каркаса смазки, образованного загустителем. Введение структурного модификатора позволяет сохранять предел прочности смазки при длительном экспонировании без существенных изменений. Наиболее значительные изменения предела прочности наблюдались на КИС Кан Зо (Хошимин), где предел прочности у модифицированной смазки после 18 мес. экспонирования снижался более чем на 40%. Такое изменение,

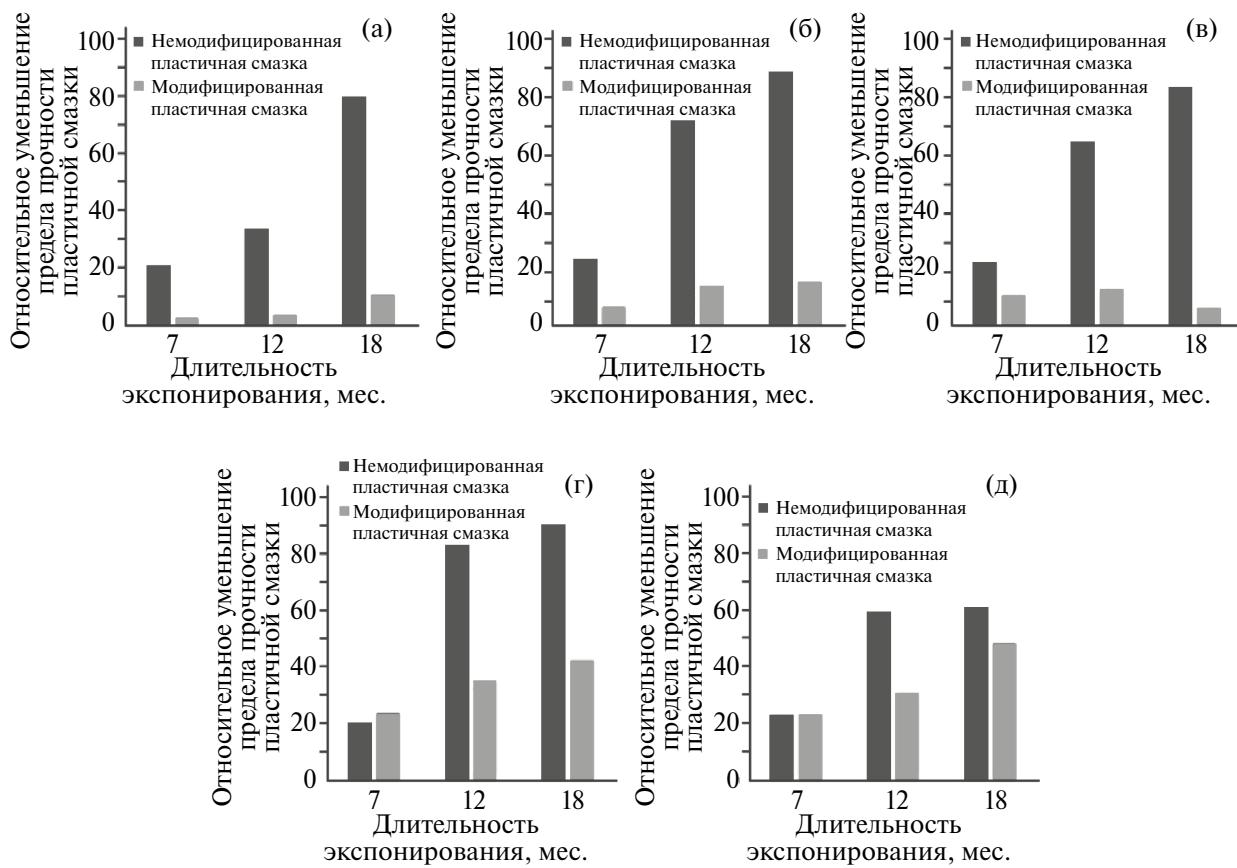


Рис. 2. Зависимость относительного уменьшения предела прочности от длительности и условий экспонирования: а) КИС Хоя Лак (Ханой) под навесом, б) КИС Хоя Лак (Ханой) открытая бетонная площадка, в) МНИИС Дам Бай (Нячанг) открытая травяная площадка, г) КИС Кан Зо (Хошимин) под навесом, д) КИС Кан Зо (Хошимин) открытая травяная площадка.

возможно, связано с комплексным воздействием неблагоприятных факторов (высокие температура, влажность и более жесткое УФ-излучение), которые более выражены именно в этой местности.

Введение структурообразующего модификатора в состав пластичной смазки привело к улучшению коллоидной стабильности, что выражалось в снижении количества отделяемого масла с 11.6% для немодифицированной смазки до 7.84% для модифицированной. При экспонировании немодифицированной смазки через 7 месяцев наблюдается абсолютное снижение на 1–2% количества отделяемого масла при определении коллоидной стабильности, что связано с испарением части базового масла при термическом воздействии окружающей среды, и затем наблюдается линейный рост количества отделяемого масла при увеличении времени экспонирования, что свидетельствует о снижении коллоидной стабильности смазки, вследствие разрушения структурного каркаса.

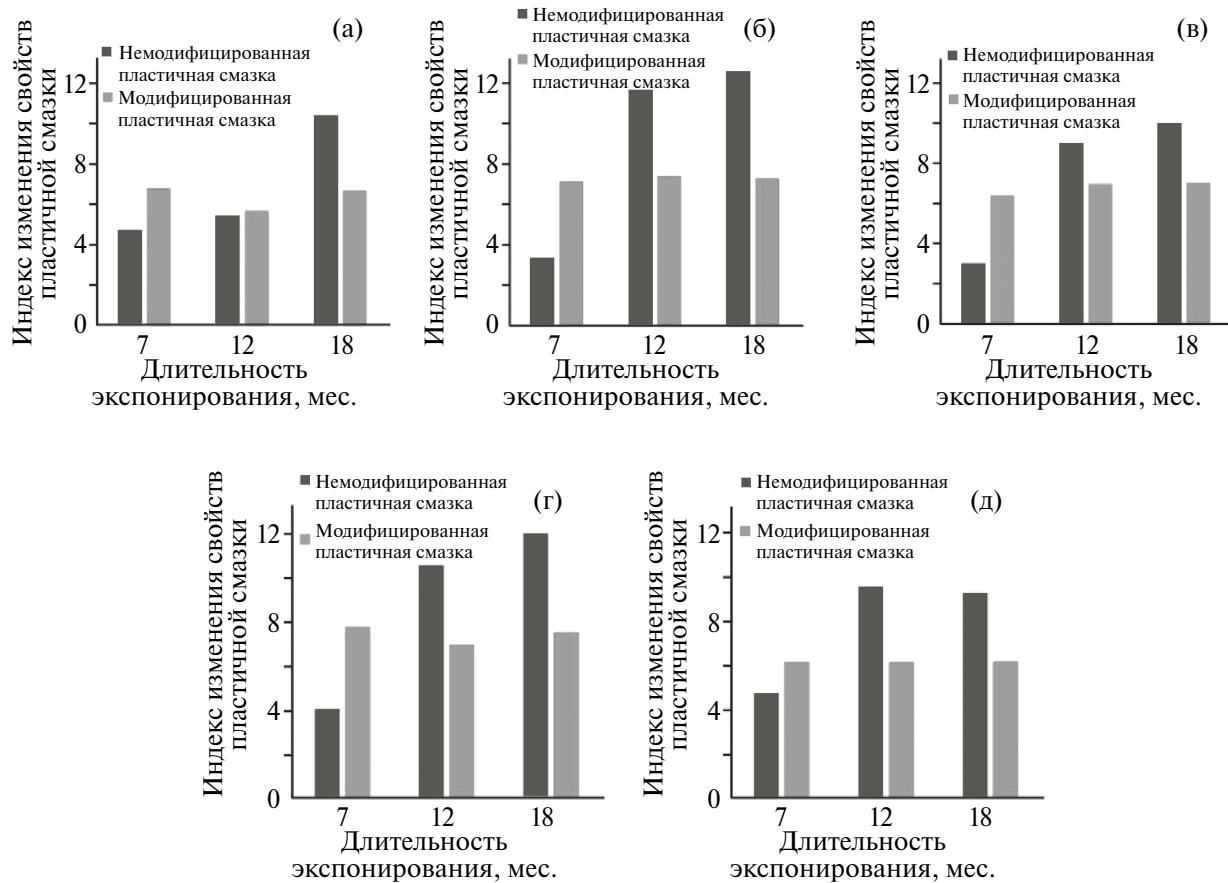
В случае модифицированной смазки через 7 месяцев также происходит снижение количества отделяемого масла (на 2–3% в абсолютном выражении), но с увеличением длительности экспонирования коллоидная стабильность не претерпевает изменений, что свидетельствует о стабилизации структурного каркаса наполнителем.

Наблюдаемые изменения коллоидной стабильности хорошо согласуются с изменением противоизносных свойств смазок. Введение наполнителя в исходную смазку приводит к улучшению противоизносных свойств, что выражается в снижении диаметра пятна износа с 0.79 мм для немодифицированной смазки до 0.61 мм для модифицированной. В ходе экспонирования немодифицированной смазки происходит уменьшение диаметра пятна износа (в некоторых случаях более чем 2 раза), что обусловлено увеличением количества отделяемого масла, то есть снижением коллоидной стабильности. В то же время для модифицированной смазки наблюдается увеличение диаметра пятна износа примерно на 40–50% при уменьшении количества отделяемого масла примерно на 35–40%. Рост количества отделяемого масла при определении коллоидной стабильности для немодифицированной смазки является неблагоприятным явлением в процессе длительного

экспонирования, даже несмотря на улучшения противоизносных свойств. Введение наполнителя, хоть и приводит к некоторому ухудшению в процессе экспонирования противоизносных свойств, сохранность коллоидной стабильности смазки в долгосрочной перспективе имеет более важное значение для рабочего ресурса смазочного материала.

Для сравнения изменения свойств пластичных смазок при экспонировании в условиях тропического климата Вьетнама для всех образцов был рассчитан условный индекс изменения свойств смазок, который представляет собой среднее арифметическое нормированных относительных значений изменения температуры каплепадения, предела прочности, коллоидной стабильности и диаметра пятна износа (рис. 3); при этом вклад каждого показателя принят равнозначным. Данный показатель отражает относительное изменение комплекса физико-химических свойств смазки от исходного состояния в ходе экспонирования. С увеличением длительности экспонирования индекс для немодифицированной смазки существенно возрастает, что свидетельствует о высоком уровне деградации пластичной смазки. Например, при экспонировании на бетонной площадке на КИС Хоа Лак (Ханой) происходят изменения свойств пластичной смазки более чем в три раза по отношению к исходному образцу. Для немодифицированной смазки более выражено и влияние условий экспонирования: индекс изменения свойств более высокий для смазок, экспонировавшихся на бетонной площадке, где тепловое воздействие более значимо по сравнению с площадкой под на-весом. Данный факт подтверждает вывод о том, что тепловое воздействие вносит наибольший вклад в деградацию уреатных смазок при длительном экспонировании.

Введение в состав пластичной смазки структурного наполнителя способствует увеличению стабильности смазочного материала. Несмотря на то, что после первых семи месяцев натурных испытаний индекс изменения свойств для модифицированной смазки был больше, чем у немодифицированной на всех площадках, дальнейшее экспонирование не приводит к каким-либо существенным изменениям свойств смазки (значение индекса находится на уровне 6–7). Введение структурного модификатора не позволяет полностью избежать деградации уреатной смазки в начале экспонирования,



**Рис. 3.** Сравнение изменения свойств пластичных смазок в ходе длительного экспонирования: а) КИС Хоа Лак (Ханой) под навесом, б) КИС Хоа Лак (Ханой) открытая бетонная площадка, в) КИС Дам Бай (Нячанг) открытая травяная площадка, г) КИС Кан Зо (Хошимин) под навесом, д) КИС Кан Зо (Хошимин) открытая травяная площадка.

но при длительном воздействии неблагоприятных условий тропического климата позволяет сохранять физико-химические свойства на уровне, обеспечивающем работоспособность пластичной смазки.

Таким образом, показана эффективность введения гидрофобизированного органомонтмориллонита марки Cloisite-20 как структурного модификатора в состав пластичных смазок для повышения устойчивости при длительном комплексном воздействии факторов окружающей среды в условиях натурных испытаний на климатических станциях Тропического центра.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза

им. А.В. Топчиева РАН и при финансовой поддержке совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра — проект “Разработка научных основ создания многоцелевых уреатных пластичных смазок, устойчивых к биологическому воздействию в условиях тропического климата” (Эколан Т-1.8).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.С. Лядов является членом редакционной коллегии журнала “Нефтехимия”, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

*Костина Юлия Вадимовна*, д.х.н., доцент, вед.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5494-7687>

*Во Тхи Ле Куен (Vo Thi Le Quyen)*, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-1928-1356>

*Фам Дай Зыонг (Pham Dai Duong)*, н.с., ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-1676-6876>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cousseau T.* Grease lubrication: formulation effects on tribological performance // In "Tribology of Machine Elements-Fundamentals and Applications". Eds. G. Pintaude, T. Cousseau and A. Rudawska. London: Intech Open, 2021. 284 p.  
<https://doi.org/10.5772/intechopen.101549>
2. *Lugt P.M.* A review on grease lubrication in rolling bearings // *Tribology Transactions*. 2009. V. 52. № 4. P. 470–480.  
<https://doi.org/10.1080/10402000802687940>
3. *Li H., Zeng Q., Fan M., Pang Z., Wang J., Liang Y.* Recent progress in high-temperature greases: constitutive relationships, mechanisms and applications // *Friction*. 2024.  
<https://doi.org/10.26599/FRICT.2025.9440951>
4. *Rezasoltani A., Khonsari M.M.* On monitoring physical and chemical degradation and life estimation models for lubricating greases // *Lubricants*. 2016. V. 4. № 3. Article 34.  
<https://doi.org/10.3390/lubricants4030034>
5. *Buttery M., Lewis S., Kent A., Bingley R., Cropper M.* Long-term storage considerations for spacecraft lubricants // *Lubricants*. 2020. V. 8. № 3. Article 32. <https://doi.org/10.3390/lubricants8030032>
6. *Менделеев Д.И., Легков С.А., Тихомиров В.А., Куренков В.В., Белоуско М.А., Hoang Q.C., Герасин В.А.* Натурные испытания стабильности композитов полиэтилена с органоминеральными биоцидными добавками в водных средах // Высокомол. соед. Серия А. 2023. Т. 65. № 1. С. 72–80.  
<https://doi.org/10.31857/S2308112023700360>
7. *Lyadov A.S., Maksimova Yu.M., Shakhamatova A.S., Kirillov V.V., Parenago O.P.* Urea (polyurea) greases // *Russ. J. of Applied Chemistry*. 2018. V. 91. № 6. P. 885–894. <https://doi.org/10.1134/S1070427218060010>
8. *Rawat S.S., Harsha A.P.* Current and future trends in grease lubrication // In: "Automotive Tribology. Energy, Environment, and Sustainability". Eds. J. Katiyar, S. Bhattacharya, V. Patel, V. Kumar. Springer, Singapore, 2019. P. 147–182.  
[https://doi.org/10.1007/978-981-15-0434-1\\_9](https://doi.org/10.1007/978-981-15-0434-1_9)
9. *Lyadov A.S., Kochubeev A.A., Kostina Yu.V., Le Anh Tuan, Pham Dai Duong.* Effects of the tropical climate of vietnam on the properties of synthetic greases with urea thickeners // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. P. 1002–1008.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544123060233>  
[Лядов А.С., Кочубеев А.А., Костина Ю.В., Ле Ань Туан, Фам Дай Зыонг. Воздействие тропического климата Вьетнама на свойства синтетических пластичных смазок с уреатными загустителями // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 4. С. 606–613.  
[https://doi.org/10.31857/S0028242123040147\].](https://doi.org/10.31857/S0028242123040147)

# КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛОНКИ, ПРИГОТОВЛЕННЫЕ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА), ДЛЯ АНАЛИЗА ТОВАРНОГО (ЦЕЛЕВОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО) *н*-БУТАНА

© 2024 г. Е. Ю. Яковлева<sup>1, 2</sup>, Ю. В. Патрушев<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ Институт катализа им. Г. К. Борескова, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090 Россия

E-mail: yakovl@catalysis.ru

Поступила в редакцию 21 мая 2024 г.

После доработки 16 октября 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

Разработан способ газохроматографического анализа примесей углеводородов и метанола в *н*-бутане (содержание более 99%) с использованием капиллярных колонок, приготовленных на основе модифицированного поликатионным полиэтиленимином (ПЭИ) поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП). Исследована селективность разделения определяемых компонентов и показано, что разрешающая способность для пиков углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> и метанола на пористо-слойных капиллярных колонках размером 30 м × 0.32 мм (ПТМСП032-ПЭИ) и 25 м × 0.53 мм (ПТМСП053-ПЭИ) с модифицированным полиэтиленимином слоем ПТМСП существенно выше, чем для предложенной ранее капиллярной колонки размером 30 м × 0.32 мм с поли(1-триметилсилил-1-пропином) (ПТМСП032). Метанол на колонках ПТМСП032-ПЭИ и ПТМСП053-ПЭИ элюируется в виде симметричного пика отдельно от всех компонентов, включая пропан, пропилен, 1-бутен, *н*-бутан. Рассчитанные пределы детектирования с использованием пламенно-ионизационного детектора находятся в диапазоне 1.51–7.95 × 10<sup>–12</sup> г/с для углеводородов и 6.47 × 10<sup>–12</sup> г/с для метанола.

**Ключевые слова:** поли(1-триметилсилил-1-пропин), полиэтиленимин, остаточные углеводороды и метанол в *н*-бутане, предел детектирования

DOI: 10.31857/S0028242124060103, EDN: MESAPS

*н*-Бутан — один из ценных продуктов, используемый в качестве сырья в химической и нефтехимической промышленности для получения бутилена, синтеза бутиловых спиртов, метилэтилкетона, 1,3-бутадиена (для производства синтетического каучука), в смеси с пропаном — в качестве топлива для бытовых печей, транспортных средств хладагента в холодильных установках (как более безопасный для окружающей среды газ, чем фреоны). Бензин с высоким октановым числом также не обходится без применения *н*-бутана [1, 2].

В товарном (целевом и техническом) *н*-бутане в качестве примесей могут присутство-

вать ароматические, насыщенные и ненасыщенные алифатические углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>, а также метанол, добавляемый в качестве ингибитора для предотвращения процесса гидратообразования при добыче и подготовке природного газа. Наличие примесей в *н*-бутане существенно влияет на качество продуктов, получаемых с его использованием. Так, примесь изобутана увеличивает выход малоценных продуктов — ацетона и метилацетата, а примесь бутенов и пропена снижает выход уксусной кислоты [3]. Контроль содержания сопутствующих примесей (ароматических углеводородов, метанола) в *н*-бутане необходим также для предотвращения химического загрязнения атмосферного воздуха и их

влияния на здоровье человека [4, 5]. Поэтому определение качества *n*-бутана — важное условие его дальнейшего эффективного использования.

В настоящее время существуют различные методические подходы к определению состава используемого сырья и продуктов газо- и нефтепереработки. Хроматографическое определение углеводородов и метанола в сырье и продуктах газо- и нефтепереработки, в том числе и в *n*-бутане, согласно нормативным документам (межгосударственным стандартам) проводят одновременно или параллельно с использованием двух или трех хроматографических (насадочных, капиллярных) колонок, приготовленных на основе диатомитовых носителей, оксида алюминия, оксида кремния, силиконовых эластомеров и дивинилбензола [6–13].

В последние годы в качестве хроматографического сорбента для решения различных аналитических задач (разделение структурных изомеров углеводородов, гидридов, серосодержащих соединений, примесей тиофена в бензole, определение продуктов каталитических реакций и т.д.) применяют пористый полимер ПТМСП [14–20]. В работах [21, 22] была продемонстрирована перспективность применения капиллярных колонок диаметром 0.2 и 0.53 мм с разной толщиной пленки ПТМСП для анализа смеси, близкой по составу к природному газу. Ранее предложенный способ [23, 24] с использованием только одной капиллярной колонки размером 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки 1.55 мкм поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП032) позволял определять примеси углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> и метанола в 90%-ном *n*-бутане. На этой колонке метанол элюируется в виде асимметричного пика с растянутым задним фронтом, поэтому с целью повышения эффективности разделения на капиллярных колонках, приготовленных на основе ПТМСП, проводился поиск соединений для модификации слоя сорбента.

Известно, что при изготовлении мембран для повышения их разделительной способности применяют химическую или физическую модификацию исходных материалов (полимеров, неорганических носителей) [25]. Аналогичные подходы используют и для обработки сорбентов или неподвижных фаз, на основе которых изготавливают насадочные и капиллярные колонки.

Физическое модифицирование (пропитка) неполярного ПТМСП обработкой, например, хлорбензолом, этанолом, пентанолом [26] позволяет варьировать его селективность. Добавление к ПТМСП небольшого количества полифенилпропина приводит к повышению полярности исходного неполярного полимера [27], о чем свидетельствует уменьшение размывания пиков таких соединений, как H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [28].

При химическом модифицировании ПТМСП оксидом азота(1) (N<sub>2</sub>O) (окислительная обработка) происходит образование карбонильных (альдегидных и кетонных) групп, которые также существенно изменяют полярность ПТМСП [29, 30].

Разработаны и другие методы химической модификации высокопроницаемого ПТМСП, основанные на введении в структуру полимера этиленоксидных и N-бутилимидазольных групп, обладающих сильным средством к CO<sub>2</sub> [31]. Полимерные мембранны на основе ПТМСП функционализировали амидоксимом (посредством гидроксилирования и постполимеризационной модификации [32]) или солями четвертичного аммония [33, 34].

Существенным ограничением использования функционализированных ПТМСП в качестве неподвижных фаз для газовой хроматографии является трудоемкость химической модификации исходного ПТМСП [31–34] или нерастворимость модифицированного ПТМСП в органических растворителях [34].

В. Ю. Гуськовым с соавторами [35, 36] был предложен наиболее доступный способ модификации органическими основаниями пористого полимера на основе стирола и дивинилбензола Dowex L-285: при обработке полимера 6-метилурацилом полярность его поверхности значительно возрастала, тогда как в результате модификации этого же сорбента 5-гидрокси-6-метилурацилом она не изменялась. К аналогичным выводам пришли Ю. Ю. Гайнуллина с соавторами [37]: ими было исследовано средство поверхности образцов неполярного полимера полисорб-1, модифицированных 5-метилурацилом и 6-метилурацилом, к различным анализам. Так же, как в предыдущем случае, было показано, что общая полярность поверхности сорбента в результате модификации 5-метилурацилом меняется незначительно,

в то время как модификация пористого полимера таким же количеством 6-метилурацила приводит к значительному повышению полярности за счет роста вкладов индукционных и ориентационных взаимодействий.

Известно, что одним из перспективных методов улавливания углекислого газа и отделения CO<sub>2</sub> от кислорода или азота является использование мембран на основе кремнеземных материалов (или полимеров) и линейного (или разветвленного) полиэтиленамина; это органическое основание хорошо растворимо в воде, этаноле и при нагревании образует стабильную нанопористую полимерную пленку [38–40].

В нашей работе высокоселективный разделятельный слой для капиллярных колонок удалось получить, применяя в качестве неподвижной фазы ПТМСП, модифицированный ПЭИ.

Цель работы — усовершенствование способа газохроматографического анализа примесей углеводородов и метанола в *n*-бутане с использованием капиллярных колонок, приготовленных на основе модифицированного полиэтиленимином полимерного слоя поли(1- trimетилсилил-1-пропина).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Используемые реагенты.** Образец ПТМСП был синтезирован способом, описанным ранее в работах [41, 42]. Модификатор: разветвленный полиэтиленимин M<sub>n</sub> (среднечисленная масса) ~60000 (определен методом ГПХ), 50 мас.% ПЭИ в H<sub>2</sub>O (Aldrich). Структура модификатора представлена на рис. 1.

**Термогравиметрический анализ (ТГА)** исходного и модифицированного полиэтиленимином поли(1-trиметилсилил-1-пропина) проводили на приборе NETZSCH STA 409 при скорости нагрева 10°C/мин в инертной среде (He).

**Приготовление капиллярных колонок на основе ПТМСП, модифицированных ПЭИ.** Навеску ПТМСП в количестве 0.1000 г помещали в стеклянную колбу объемом 50 мл, добавляли 20 мл растворителя (толуол или хлороформ) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 ч. Приготовленным раствором заполняли кварцевый капилляр диаметром 0.32 мм (или 0.53 мм) и длиной от 10 до 30 м. Затем растворитель уда-

ляли из кварцевого капилляра при повышенной температуре. ПТМСП остается внутри капилляра в виде пленки толщиной 1.55 (или 2.80) мкм [29, 30]. Колонку подсоединяли к источнику инертного газа (аргон) и продували им сначала в течение часа при температуре 200, а затем при 220°C в течение 4 ч. Капиллярные колонки размечены 30 м × 0.32 мм с толщиной слоя 1.55 мкм ПТМСП (ПТМСП032-ПЭИ), а также 25 м × 0.53 мм с толщиной пленки 2.80 мкм ПТМСП (ПТМСП053-ПЭИ), промывали (1–2)%-ным водным раствором органического основания ПЭИ, подсоединяли колонку к источнику инертного газа (аргон) и продували в течение часа при температуре 200°C. Затем температуру термостата повышали до 220°C и кондиционировали колонку в токе аргона в течение 4 ч.

Рабочий температурный режим используемых хроматографических колонок изменяли в интервале от 25 до 220°C.

Все измерения для исследования хроматографических характеристик приготовленных колонок проводили на хроматографе Хромос ГХ-1000 (ООО “ХРОМОС Инжиниринг”, г. Дзержинск) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Для обработки хроматографических данных использовали программу “Хромос”, версия 2.24. Температуру термостата колонок поддерживали с точностью ± 0.5°C. Газ-носитель — азот.

**Приготовление модельных смесей.** Исходная смесь: градиуровочная газовая смесь алифатических углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub>, приготовленная в баллоне объемом 10 л в ООО “ПГС-сервис” г. Заречный (Свердловская область). *Модельная смесь I:* *n*-бутан (>99%, ООО “Чистые газы”, г. Новосибирск) + исходная смесь + метанол, бензол, толуол, *o*-, *m*-, *n*-ксилолы, приготовленная в газоплотном шприце, объемом 500 мкл (Hamilton, USA). Основной состав модельной смеси I был приготовлен согласно ГОСТ 33012–2014 [6]. В ее состав добавлены ароматические углеводороды и метанол (см. ниже табл. 1). *Модельная смесь II:* *n*-бутан (99.97%, ООО “Чистые газы”, г. Новосибирск) (см. ниже табл. 2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиэтиленимин, используемый в данной работе в качестве модификатора, представляет собой разветвленный алифатический полiamин, имеющий в своем составе первичные, вторичные

и третичные аминогруппы, разделенные алифатическими фрагментами  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ . Структурная формула разветвленного полиэтиленимина приведена на рис. 1.

Линейный ПЭИ при комнатной температуре представляет собой полукристаллическое твердое вещество, в то время как разветвленный ПЭИ — полностью аморфный полимер, существующий в виде жидкости при любых молекулярных массах [38].

Как линейный, так и разветвленный ПЭИ, которым часто пропитывают пористые материалы, используют для улавливания  $\text{CO}_2$  [38], модификации кремнеземных и полимерных материалов с целью изучения селективности адсорбции  $\text{CO}_2/\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  [39].

Поскольку хроматографические колонки (ПТМСП032-ПЭИ и ПТМСП053-ПЭИ) работают при повышенных температурах (до 220°C), термическая устойчивость ПЭИ, используемого для модификации слоя ПТМСП, была исследована методом термогравиметрии. На рис. 2 приведены кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) ПТМСП и ПЭИ. Потеря массы около 7% при нагреве ПЭИ до температуры 200°C вызвана десорбцией воды и  $\text{CO}_2$ . Температуры начала разложения ПТМСП составила 330°C, ПЭИ — 263°C. Эти результаты показывают, что ПТМСП и ПЭИ в процессе работы при повышенных температурах сохраняют свои характеристики.

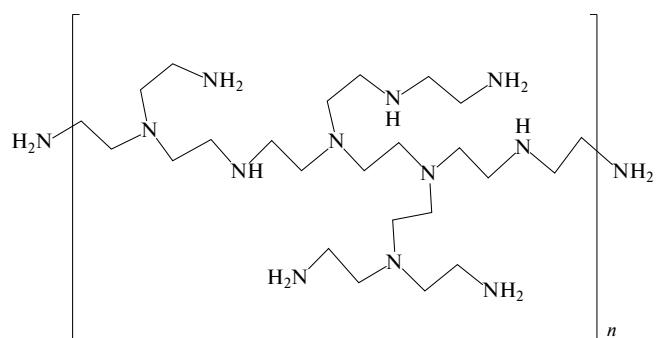


Рис. 1. Структура модификатора — полиэтиленимина (ПЭИ), использованного в работе.

Исследования хроматографического поведения метанола, компонентов смеси ароматических и алифатических углеводородов  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ , в том числе структурных изомеров *n*-бутана, а также *m*-, *n*- и *o*-ксилолов проводили на капилярных колонках, отличающихся диаметром и концентрацией органического основания в растворе, используемом для модификации ПТМСП: ПТМСП032-ПЭИ; ПТМСП053-ПЭИ [43].

Модификация сорбента на основе ПТМСП полиэтиленимином приводит к изменению полярности [43], следствием чего является изменение селективности хроматографического разделения примесей углеводородов и метанола от основного компонента *n*-бутана (модельная смесь I). Особенности неподвижной фазы с модифицированным полимерным слоем ПТМСП на колонках ПТМСП032-ПЭИ (рис. 3)

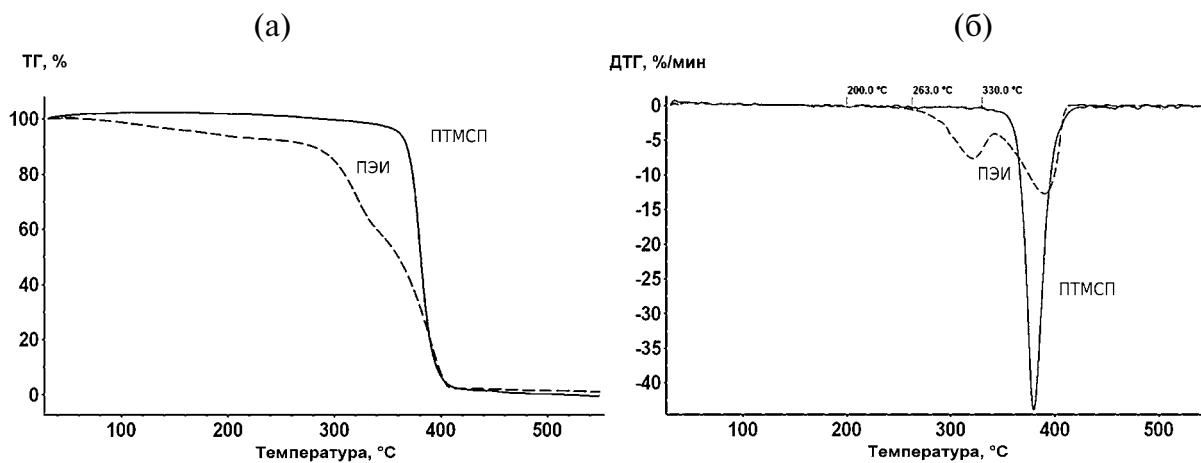
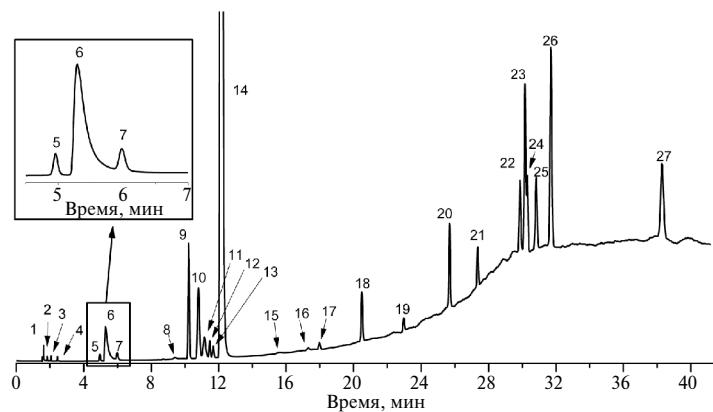


Рис. 2. Кривые термогравиметрии (а) и дифференциальной термогравиметрии (б) для ПТМСП (сплошная линия), ПЭИ (пунктирная линия).

и ПТМСП053-ПЭИ (рис. 4) более наглядно проявилось на поведении метанола. На данных колонках пик метанола имеет более симметричную форму, чем на колонке с немодифицированным ПТМСП (рис. 5), и элюируется отдельно от остальных компонентов. На колонке ПТМСП032-ПЭИ метанол элюируется между пропиленом и *n*-пропаном (рис. 3, табл. 1).

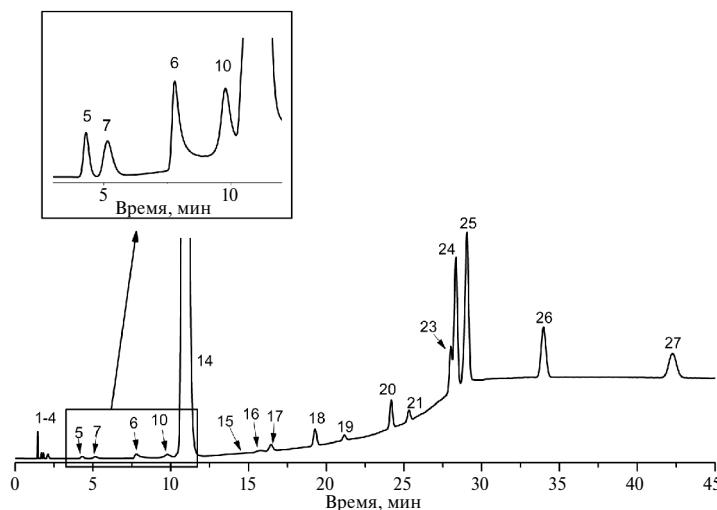
На колонке ПТМСП053-ПЭИ с большим содержанием полиэтиленимина в неподвижной фазе метанол элюируется между пропаном и структурными изомерами *n*-бутана (рис. 4, табл. 1).

Такое поведение метанола существенно отличается от характера его элюирования на колон-



**Рис. 3.** Хроматограмма модельной смеси I предельных, непредельных, ароматических углеводородов и метанола на колонке ПТМСП032-ПЭИ 30 м × 0.32 мм. Температурная программа: 40°C в течение 3 мин, затем нагрев со скоростью 7°C/мин до 220°C, температуры испарителя и детектора — 240°C; объем пробы 1.0 мкл; газ-носитель — азот при давлении 0.7 бар, детектор — пламенно-ионизационный.

1 — метан; 2 — ацетилен; 3 — этилен; 4 — этан; 5 — пропилен; 6 — метанол; 7 — *n*-пропан; 8 — 1, 3-бутадиен; 9 — изо-бутилен; 10 — 1-бутилен; 11 — изо-бутан; 12 — транс-2-бутилен; 13 — цис-2-бутилен; 14 — *n*-бутан; 15 — неопентан; 16 — изо-пентан; 17 — *n*-пентан; 18 — бензол; 19 — *n*-гексан; 20 — толуол; 21 — *n*-гептан; 22 — этилбензол; 23 — *m*-ксилол; 24 — *n*-ксилол; 25 — *o*-ксилол; 26 — *n*-октан; 27 — *n*-нонан [43].



**Рис. 4.** Хроматограмма модельной смеси I предельных, непредельных, ароматических углеводородов и метанола на колонке ПТМСП053-ПЭИ 30 м × 0.53 мм. Температурная программа: 40°C в течение 3 мин, затем нагрев со скоростью 7 °C/мин до 220°C, температуры испарителя и детектора — 240°C; объем пробы 1.0 мкл; газ-носитель — азот при давлении 0.35 бар, детектор — пламенно-ионизационный.

1 — метан; 2 — ацетилен; 3 — этилен; 4 — этан; 5 — пропилен; 6 — метанол; 7 — пропан; 10 — 1-бутилен; 14 — *n*-бутан; 15 — неопентан; 16 — изо-пентан; 17 — *n*-пентан; 18 — бензол; 19 — *n*-гексан; 20 — толуол; 21 — *n*-гептан; 23 — *m*-ксилол; 24 — *n*-ксилол; 25 — *o*-ксилол; 26 — *n*-октан; 27 — *n*-нонан [43].

ке с немодифицированным слоем ПТМСМ032. На данной колонке форма пика метанола асимметрична и на его затянутом заднем фронте находятся хорошо разрешенные пики пропилена и *n*-пропана. Однако только при концентрации меньше  $6 \times 10^{-5}$  мг/мл метанол элюируется отдельным широким пиком после *n*-пропана (рис. 5, табл. 1). Предел детектирования для метанола составил  $2.78 \times 10^{-11}$  г/с [23, 24].

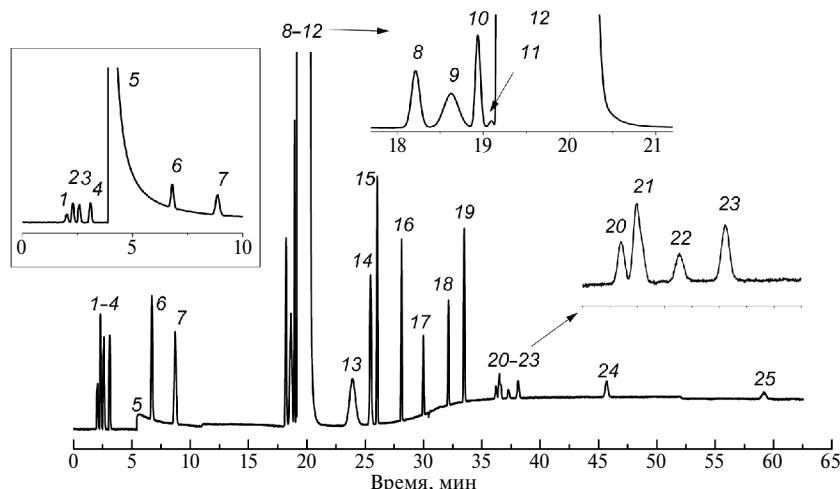
В табл. 1 представлены значения разрешения пиков для отдельных пар компонентов, проанализированных на трех колонках: ПТМСП032, ПТМСП032-ПЭИ и ПТМСП053-ПЭИ.

Полного разделения ароматических и алифатических углеводородов  $C_1-C_{10}$ , в том чис-

ле структурных изомеров *n*-бутана, а также *m*-, *n*- и *o*-ксилолов удалось достичь как на колонке с немодифицированным сорбентом ПТМСП032 [22, 24] (рис. 5), так и на колонках с модифицированным ПТМСП разными количествами органического основания (1 или 2% ПЭИ) (рис. 3 и 4).

На этих колонках такие вещества, как 1-бутилен, *изо*-бутан, *транс*-2-бутилен — и *цис*-2-бутилен, а также неопентан, *изо*-пентан и *n*-пентан, хорошо отделяются от макрозоны *n*-бутана, что говорит о высокой селективности хроматографических колонок (рис. 3, 4).

Следует отметить, что на колонках со слоем ПТМСП, модифицированным полиэтиленими-



**Рис. 5.** Хроматограмма модельной смеси I предельных, непредельных, ароматических углеводородов и метанола на капиллярной колонке ПТМСП032 30 м × 0.32 мм. Температурная программа: 40°C в течение 11 мин, затем нагрев со скоростью 7°C/мин до 220°C; температуры испарителя и детектора — 240°C; объем пробы 1.0 мкл; газ-носитель — гелий (0.7 бар), детектор — ПИД.

1 — метан, 2 — ацетилен, 3 — этилен, 4 — этан, 5 — метанол, 6 — пропилен, 7 — *n*-пропан, 8 — 1-бутилен, 9 — *изо*-бутан, 10 — *транс*-2-бутилен, 11 — *цис*-2-бутилен, 12 — *n*-бутан, 13 — нео-пентан, 14 — *изо*-пентан, 15 — *n*-пентан, 16 — *n*-гексан, 17 — бензол, 18 — *n*-гептан, 19 — толуол, 20 — *m*-ксилол, 21 — *n*-ксилол, 22 — *o*-ксилол, 23 — *n*-октан, 24 — *n*-нонан, 25 — *n*-декан [23, 24].

**Таблица 1.** Разрешения пиков ( $R_f$ ) для пар компонентов смеси I с содержанием *n*-бутана >99%

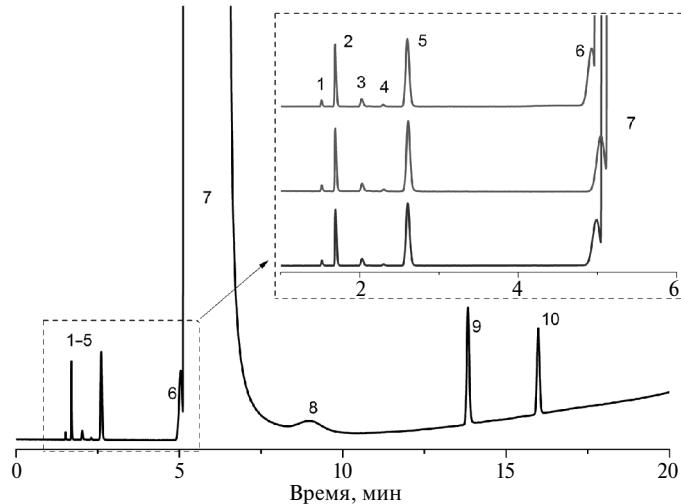
Пары компонентов	ПТМСП032 [23, 24]	ПТМСП032-ПЭИ		ПТМСП053-ПЭИ
		$R_f$		
Метанол / пропилен	—	1.15		4.15
Метанол / пропан	—	1.87		2.44
Метанол / 1-бутилен	4.37	4.00		1.89
<i>n</i> -Ксилол / <i>m</i> -ксилол	1.25	3.50		< 0.5
<i>m</i> -Ксилол / <i>o</i> -ксилол	3.09	< 0.5		1.14

ном, все соединения при тех же условиях хроматографирования (рис. 3, 4) элюируются с меньшими временами удерживания по сравнению с немодифицированным полимером (рис. 5).

Предложенный способ физической модификации полиэтиленимином слоя ПТМСП не только упростил и ускорил процесс приготовления капиллярных колонок по сравнению с из-

вестными методами, но существенно изменил в зависимости от количества модифицирующего агента (1 или 2% ПЭИ) характер и порядок элюирования метанола.

В нашей работе анализ смеси II проводили на капиллярной колонке ПТМСП032-ПЭИ с модифицированным 1%-ным водным раствором полиэтиленамина слоя ПТМСП. Пробу



**Рис. 6.** Хроматограмма компонентов предельных, ароматических углеводородов и метанола модельной смеси II (содержание *n*-бутана > 99.97%); наложение трех последовательных хроматограмм, записанных на колонке ПТМСП032-ПЭИ 30 м × 0.32 мм. Температурная программа: 40°C в течение 3 мин, затем нагрев со скоростью 7°C/мин до 220°C, температуры испарителя и детектора — 240°C; объем пробы 250 мкл; газ-носитель — азот при давлении 1.2 атм, детектор — пламенно-ионизационный.

1 — метан; 2 — этан; 3 — пропилен; 4 — метанол; 5 — пропан; 6 — *изо*-бутан; 7 — *n*-бутан; 8 — неидентифицированный пик; 9 — бензол; 10 — *n*-гексан.

**Таблица 2.** Хроматографические характеристики (среднее значение времен удерживания ( $\langle t_R \rangle$ , мин); сходимость измерений (ОСКО, %) ( $n = 3, P = 0.95$ ); разрешения пиков ( $R_f$ ) компонентов модельной смеси II (содержание *n*-бутана > 99.97%); предел обнаружения ( $C_{min}$  (г/с) для метанола

Компоненты смесей	ПТМСП032-ПЭИ		
	$\langle t_R \rangle$ , мин	$R_f$	$C_{min}$ , г/с
Метан	1.52	—	$1.51 \times 10^{-12}$
Этан	1.69	5.70	$2.36 \times 10^{-12}$
Пропилен	2.03	4.00	$1.89 \times 10^{-12}$
<b>Метанол</b>	<b>2.30</b>	<b>3.64</b>	<b><math>6.47 \times 10^{-12}</math></b>
Пропан	2.60	19.86	$3.61 \times 10^{-12}$
<i>изо</i> -Бутан	4.80	0.18	$5.71 \times 10^{-12}$
<i>n</i> -Бутан	5.09	2.93	$5.43 \times 10^{-12}$
Не идентифицировано	9.00	6.28	—
Бензол	13.84	12.23	$7.67 \times 10^{-12}$
<i>n</i> -Гексан	15.99	16.09	$7.95 \times 10^{-12}$
ОСКО, % $\langle t_R \rangle$	0.03	—	—

*модельной смеси II* в количестве 250 мкл вводили в испаритель хроматографа (три параллельных измерения) и анализировали в условиях программированного режима (рис. 6, табл. 2).

Относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) при оценке сходимости результатов измерений времен удерживания анализируемых соединений не превышает 0.03% (рис. 6, табл. 2).

При разработке методики анализа важной количественной характеристикой является предел детектирования определяемых соединений. В табл. 2 представлены рассчитанные значения пределов детектирования компонентов *модельной смеси II*.

Пределы обнаружения (пределы детектирования)  $C_{\min}$  (г/с) углеводородов и метанола, анализируемых на колонке ПТМСП032 и детектируемых пламенно-ионизационным детектором (ПИД), были представлены в работах [22, 23] и рассчитаны по формуле 1, описанной в национальном стандарте [49]:

$$C_{\min} = \frac{2\sigma G}{\langle S \rangle}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — фоновый сигнал детектора (мВ);  $\langle S \rangle$  — среднее значение площадей пиков компонента (мВ × с);  $G$  — содержание компонента (г), которое при использовании капиллярной колонки вычисляют с учетом коэффициента деления пробы в испарителе хроматографа в соответствии с ГОСТ [49] по формуле 2:

$$G = \frac{0.01PMYV_r}{KR(t + 273)}, \quad (2)$$

где  $V_r$  — объем пробы (мл);  $P$  — атмосферное давление, Па;  $M$  — молекулярная масса компонента, г/моль;  $Y$  — объемная доля компонента в газовой пробе, %;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура окружающей среды, °С;  $K$  — коэффициент деления пробы в испарителе (в данном случае  $K = 11.94$ ).

Рассчитанные пределы детектирования для углеводородов *модельной смеси II* (колонка ПТМСП032-ПЭИ) имеют близкие (сопоставимые) значения с ранее полученными результатами для этих же соединений, но проанализированными на колонке ПТМСП032 с немодифицированным слоем полимера [23, 24].

Исключение составила величина предела детектирования для метанола (асимметричная форма пика), определяемого на колонке ПТМСП032 с немодифицированным слоем ПТМСП ( $2.78 \times 10^{-11}$  г/с) [23, 24].

Предел детектирования для метанола (форма пика близка к Гауссовой), определяемого на колонке ПТМСП032-ПЭИ с модифицированным слоем ПТМСП, рассчитывали аналогично. При этом значение предела детектирования ( $6.47 \times 10^{-12}$ ) примерно в 5 раз ниже, чем для колонки ПТМСП032.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что при анализе продуктов нефтепереработки и их использовании актуальным является определение метанола и ароматических, ациклических углеводородов в товарном (целевом и техническом) *n*-бутане. В настоящее время почти на всех газоконденсатных месторождениях для борьбы с гидратообразованием при добыче и промысловый подготовке газа в качестве ингибитора широко применяют метанол, вводимый в газовый поток. Благодаря малой вязкости и высокой упругости паров (легучести) он легко распыляется и интенсивно испаряется, что приводит к перераспределению паров воды и газа, способствующему интенсивному разрушению гидратов [44, 45]. Наряду с отмеченными преимуществами, метанол токсичен, пожароопасен, загрязняет окружающую среду, опасен для жизни обслуживающего персонала на промыслах.

Ароматические, ациклические углеводороды  $C_4$  и выше также входят в состав попутных газов, газовых конденсатов и некоторых сортов нефти, поэтому их следовые количества также могут присутствовать при получении *n*-бутана.

Как было отмечено выше, определение сопутствующих примесей углеводородов [6–13] и метанола [46–48] в *n*-бутане (целевом, техническом, товарном) проводят параллельно или последовательно на нескольких насадочных (приготовленных на основе пористых полимеров) или капиллярных пористослойных колонках с сорбентами на основе оксида алюминия, силикагеля, хроматосорба P (Chromosorb P NAW) и пористых органических полимеров.

Показано, что модификация полиэтиленимином пористого полимера поли(1-триме-

тилсилил-1-пропина) в капиллярных колонках приводит к повышению симметрии хроматографических пиков спиртов; селективному разделению молекул различной полярности. Предлагаемый нами подход обеспечивает разделение метанола и сопутствующих примесей углеводородов от *n*-бутана с содержанием более 99% с использованием только одной капиллярной колонки, приготовленной на основе модифицированного разным количеством полиэтиленимина слоя полимерного сорбента ПТМСП: ПТМСП032-ПЭИ или ПТМСП053-ПЭИ. Использование колонок данного типа позволяет существенно упростить и расширить решение аналитических задач, связанных с разделением полярных и неполярных соединений методом газовой хроматографии.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты FWUR-2024-0035, FWUR-2024-0032).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Яковлева Елена Юрьевна*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8284-7832>

*Патрушев Юрий Валерьевич*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2078-5488>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик: практическое руководство. 4-е изд. (эл.). М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. 896 с.  
<https://www.books-up.ru/ru/book/monitoring-organicheskikh-zagryaznenij-prirodnoj-sredy-500-metodik-3709861>  
(дата обращения 15.05.2024).
2. *Molchanov S.A., Samakaeva T.O.* Complex preparation and processing of multicomponent natural gases at gas-chemical complexes. Moscow: Nedra, 2013. 515 p.
3. Chemist's Handbook 21. Chemistry and chemical technology.  
<https://www.chem21.info/info/1159614>  
(дата обращения 15.05.2024).
4. [http://chemanalytica.com/book/novyy\\_spravochnik\\_khimika\\_i\\_tekhnologiya/11\\_radioaktivnye\\_veshchestva\\_vrednye\\_veshchestva\\_gigienicheskie\\_normativy/5171](http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologiya/11_radioaktivnye_veshchestva_vrednye_veshchestva_gigienicheskie_normativy/5171)  
(дата обращения 15.05.2024)
5. *Истомин В.А., Квон В.Г.* Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. М.: ООО “ИРЦ Газпром”, 2004. 509 с.
6. ГОСТ 33012-2014 Пропан и бутан товарные. Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии.
7. Russian national standard GOST R54484-2011 Liquefied petroleum gases. Methods for determining the hydrocarbon composition.
8. *Krylov V.A., Chernova O. Iu., Sozin A. Iu., Kotkov A.P., Pushkarev G.V.* Chromato-mass-spectrometric determination of impurities in high-purity phosphine using capillary adsorption chromatographic columns // Analytics and control. 2013. № 17. P. 452–458.
9. *Yuzhakova T., Kovács T., Rédey Á., Scurtu R., Kovács Z., Somogyi V., Domokos E., Ráduly I., Ráduly L.* PtPd-CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for VOC treatment of exhaust gases // Environmental Engineering and Management J. 2012. № 11. P. 1963–1968.  
<https://doi.org/10.30638/eemj.2012.245>.
10. Russian national standard GOST R55997-2014 Stable gas condensate, broad fraction of light hydrocarbons, liquefied petroleum gases. Determination of methanol by gas chromatography.
11. ISO 6974-4:2002 Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C1 to C5 and C6+ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns.
12. ISO 6974-5:2002 Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography method. Part 5. Determination of nitrogen, carbon dioxide and C1 to C5 and C6+ hydrocarbons for a laboratory and on-line process application using three columns.
13. ISO 6974-6:2002 Natural gas. Determination of composition with defined uncertainty by gas-chromatography method. Part 6. Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C1 to C8 hydrocarbons using three capillary columns.
14. *Krylov V.A., Berezhkin V.G., Korolev A.A., Chernova O.Yu., Salganskii Yu.M.* Gas-adsorption chromatography of reactive compounds on poen-tubular columns with

- poly(trimethylsilylpropyne) // J. of Anal. Chem. 2003. V. 58. № 4. ID372374.
15. Berezkin V.G., Muhina V.P., Korolev A.A., Faktullina A.F., Seroshyan V.A. Poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) — a new porous polymer sorbent for capillary gas chromatography of hydrocarbon raw materials // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2004. № 5. P. 9–13.
  16. Belotserkovskaya V.Yu., Yakovleva E.Yu. Chromatographic properties of poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 5. P. 939–934.
  17. Yakovleva E.Yu., Belotserkovskaya V.Yu. Separation of hydrocarbon and sulfur-containing gases on a new poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly-(1-phenyl-1-propyne) mixed stationary phase in the presence of water // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. № 7. P. 646–651. <https://doi.org/10.1134/S1061934813070125>
  18. Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V., Belotserkovskaya V.Yu. Determination of the composition of the reaction products of the catalytic synthesis of pentafluoroethane by hydrofluorination of perchloroethylene in the mixed stationary phase of poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly-(1-phenyl-1-propyne) by gas chromatography // Kataliz v promyshlennosti 2015. V. 15. № 2. P. 15–19.
  19. Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V. Analysis of light hydrocarbons and sulfur compounds on porous layer capillary columns with a nonpolar phase // Catalysis in Industry. 2020. V. 12. № 4. P. 280–286. <https://doi.org/10.1134/S2070050420040108>
  20. Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V., Pai Z.P. Analysis of isobutane dehydrogenation products by gas chromatographic method // Kataliz v promyshlennosti. 2017. V. 17. № 6. P. 460–464. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-460-464>
  21. Yakovleva E.Yu., Patrushev Yu.V., Pai Z.P. Capillary columns with a sorbent based on functionalized poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) for the elution analysis of natural gas // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 5. P. 1018–1024. <https://doi.org/10.1134/S0036024418050357>
  22. Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V. Determination of hydrocarbons in n-butane on porous layer capillary columns with nonpolar stationary phase // Chromatographia. 2021. V. 84. P. 1095–1104. <https://doi.org/10.1007/s10337-021-04092-1>
  23. Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V. Analysis of residual hydrocarbons and methanol in n-butane on a porous-layer capillary column with poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) // Petrol. Chemistry. 2022. V. 62. № 1. P. 112–120. <https://doi.org/10.1134/S0965544122010029>
  24. Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V. Porous-layer columns with a poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) sta-
- tionary phase for determining of catalytic reactions components, natural gas and its processed products // J. Chromatogr. A. 2023. V. 1693. 463883. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463883>
25. Malakhov A.O., Volkov A.V. Modification of polymer membranes for use in organic solvents // Russ. J. of Appl. Chem. 2020. V. 93. № 1. P. 14–24. <https://doi.org/10.1134/S1070427220010024>.
  26. Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С. Модификация адсорбционного слоя полиглицидилсиланов в открытых капиллярных колонках // Известия АН. Серия химическая. 2002. № 4. С. 580–581.
  27. Yakovleva E.Y., Belotserkovskaya V.Y. Chromatographic properties and polarity evaluation of poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) and poly-(1-phenyl-1-propyne) // J. of Anal. Chemistry. 2010. V. 65. № 10. P. 1014–1020.
  28. Yakovleva E.Y., Belotserkovskaya V.Y., Litvak G.S., Paukshtis E.A., Babushkin D.E., Fadeeva V.P. Effect of chemical modification on gas chromatographic properties of polymer sorbents Polysorb-1, Haysep Q and diatomite carrier of chromosorb P NAW // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2009. V. 83. № 5. P. 849–853.
  29. Patrushev Yu.V., Yakovleva E.Yu., Shundrina I.K., Ivanov D.P., Glasneva T.S. The properties of capillary columns with sorbents based on poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) modified with nitrous oxide // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1406. P. 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.013>
  30. Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V., Ivanov D.P., Prosvirin I.P. Gas chromatography columns based on functionalized polymer for the analysis of catalytic reaction products // Chromatographia. 2018. V. 81. P. 1305–1315. <https://doi.org/10.1007/s10337-018-3567-4>
  31. Kiryukhina Y.V., Khotimskiy V.S., Tepliakov V.V., Roizard D., Barth D. Synthesis and CO<sub>2</sub> sorption in poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) and polyvinyltrimethylsilane containing ethylene oxide groups and N-butylimidazol-based “ionic liquids” groups // Desalination and Water Treatment. 2011. V. 35. P. 255–262. <https://doi.org/10.1080/19443991.2011.550481>
  32. Hongbo Feng, Tao Hong, Shannon M. Mahurin, Konstantinos D. Vogiatzis, Kevin R. Gmernicki, Brian K. Long, Jimmy W. Mays, Alexei P. Sokolov, Nam-Goo K. and Tomonori S. Gas separation mechanism of CO<sub>2</sub> selective amidoxime-poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) // Membranes Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 3341–3350. <https://doi.org/10.1039/c7py00056a>
  33. Polevaya V.G., Geiger V.Yu., Matson S.M., Shandryuk G.A., Shishatskii S.M., Khotimskii V.S. Synthesis and properties of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) containing quaternary ammonium salts with methyl

- and ethyl substituents // *Polymer Science. Series B.* 2019. V. 61. № 5. P. 613–621.  
<https://doi.org/10.1134/S1560090419050130>
34. *Matson S.M., Litvinova E.G., Chernikov V.K., Bondarenko G.N., Khotimskiy V.S.* Preparation and characterization of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) cross-linked by aliphatic diamines // *Polymer.* 2021. V. 236. 124308.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124308>
35. *Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х.* Структура и полярность модифицированных производными урацила пористых полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. Вып. 6. С. 916–921.
36. *Gus'kov V.Yu., Khabibullina R.A., Kudasheva F.Kh., Ivanov S.P., Garafutdinov R.R.* Gas chromatographic investigation of the properties of a styrene-divinylbenzene copolymer modified by 5-hydroxy-6-methyluracil // *Russ. J. of Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 3. P. 475–478.  
<https://doi.org/10.1134/S003602441203013237>
37. *Gainullina Y.Y., Gus'kov V.Y., Timofeeva D.V.* Polarity of thymine and 6-methyluracil-modified porous polymers, according to data from inverse gas chromatography // *Russ. J. of Phys. Chem. A.* 2019. V. 93. № 12. P. 2477–2481.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024419120082>
38. *Satyapal S., Filburn T., Trela J., Strange J.* Performance and properties of a solid amine sorbent for carbon dioxide removal in space life // *Support Applications, Energy & Fuels.* 2001. V. 15. № 2. P. 250–255.  
<https://doi.org/10.1021/ef0002391>
39. *Yemul O., Imae T.* Synthesis and characterization of poly(ethyleneimine) dendrimers // *Colloid and Polymer Science.* 2008. V. 286. № 6–7. P. 747–752.  
<https://doi.org/10.1007/s00396-007-1830-6>
40. *Xu X., Song C., Wincek R., AndréSEN J.M., Miller B.G., Scaroni A.W.* Separation of CO<sub>2</sub> from power plant flue gas using a novel CO<sub>2</sub> “Molecular Basket” Adsorbent // *Fuel Chem. Div. Prepr.* 2003. V. 48. P. 162–163.
41. *Yakovleva E.Y., Belotserkovskaya V.Y.* Chromatographic and adsorption properties of the mixed stationary phase poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/poly(1-phenyl-1-propyne) // *J. of Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 6. P. 629–633.
42. *Белоцерковская В.Ю.* Хроматографические и адсорбционные свойства поли(1-триметилсилил-1-пропина) и их стабилизация добавлением поли(1-фенил-1-пропина) 02.00.02 — аналитическая химия, диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Новосибирск — 2012. 118 с.
43. *Yakovleva E.Y., Patrushev Y.V., Shundrina I.K., Glazneva T.S.* Properties of chromatographic columns prepared on the basis of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) modified with organic bases // *J. of Chromatogr. A.* 2024. № 1723. 464914. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.464914>
44. *Коротаев Ю.П.* Борьба с гидратами при транспортировке природных газов / Ю.П. Коротаев, А.М. Кулиев, Р.М. Мусаев. М.: Недра. 1973. 136 с.
45. *Бухгалтер Э.Б.* Предупреждение и ликвидация гидратообразования при подготовке и транспортировке нефтяного и природного газов / Э.Б. Бухгалтер // Нефтепромысловое дело. 1982. Вып. 10 (34). 41 с.
46. *Tipler A., Marotta L., DiSanzo F., Grecsek H.* Determination of low levels of methanol in crude oils by multi-dimensional gas chromatography (mdgc) using novel micro channel flow technology // *J. Chromatogr. Sci.* 2012. V. 50. P. 184–189.  
<https://doi.org/10.1093/chromsci/bmr045>
47. Russian national standard GOST R55997–2014 Stable gas condensate, broad fraction of light hydrocarbons, liquefied petroleum gases. Determination of methanol by gas chromatography.
48. ASTM D7059-09-2017 Standard Test Method for Determination of Mehtanol in Crude Oil by Multi-dimensional Gas Chromatography.
49. ГОСТ Р 8.919-2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные комплексы для аттестации стандартных образцов состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа.