

СТИМУЛИРОВАННОЕ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПРЕВРАЩЕНИЕ СМЕСИ ГУДРОНА И ЛИГНИНА В УГЛЕВОДОРОДЫ В ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

© М. В. Цодиков¹, А. В. Чистяков^{1,*}, Г. И. Константинов¹, С. А. Николаев^{1,2},
Р. С. Борисов¹, И. С. Левин¹, Ю. В. Максимов³, А. Е. Гехман¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., д. 29

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

³ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

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

Поступила в Редакцию 6 августа 2021 г.

После доработки 12 октября 2021 г.

Принята к публикации 29 ноября 2021 г.

Статья посвящена превращению гудрона и лигнина, модифицированного железом, под воздействием микроволнового излучения. Лигнин, содержащий 0.5 мас% Fe, поглощает около 80% подаваемого микроволнового излучения (2.45 ГГц), что приводило к быстрому повышению температуры в реакционной зоне с образованием плазмы. В ходе превращения смеси лигнина, содержащего 0.5 мас% Fe, с гудроном был получен широкий спектр газообразных и жидких углеводородов, среди которых количество легких углеводородов составило 75%. Твердый углеродный остаток, содержащий кластеры оксида железа(III), также характеризуется способностью поглощать микроволновое излучение, он использовался как катализатор и как генератор плазмы во 2-м цикле процесса превращения одного лишь гудрона под воздействием микроволнового излучения. Структура наноразмерных железосодержащих компонентов изучалась методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии, что позволило описать их генезис.

Ключевые слова: плазменно-каталитическая конверсия; лигнин; микроволновое излучение; оксид железа; гудрон

DOI: 10.31857/S004446182110008X

В последнее время большое внимание уделяется развитию процессов переработки высокоустойчивых остаточных фракций нефтяного и растительно-го происхождения с целью получения на их основе компонентов топлив и газообразных энергоносителей [1, 2]. В процессах переработки нефти боль-

шое значение имеет фракционный состав исходной нефти. Традиционные процессы каталитического и гидрокрекинга не могут быть применены к нефтяным фракциям с температурой кипения выше 500°C. Следует отметить, что в тяжелых нефтях содержание высокомолекулярных фракций может достигать

40–50%, поэтому поиск эффективных способов переработки тяжелых фракций, таких как гудрон и мазут, представляется весьма актуальным. Кроме процесса коксования, в котором легкие углеводородные продукты являются побочными, до настоящего времени не разработаны эффективные процессы переработки остаточных нефтяных фракций в светлые продукты. В остаточных фракциях нефти содержится наибольшее количество устойчивых сернистых и азотистых гетероатомных соединений, а также, в высокой концентрации, металлы, отравляющие катализатор. Кроме того, высокомолекулярные углеводородные компоненты в процессах, протекающих при высоких температурах, способствуют интенсификации процессов образования коксовых отложений [3, 4].

Химические методы переработки термодинамически стабильных соединений, содержащихся в тяжелых нефтяных фракциях, могут быть применены к переработке растительного углеводородного сырья. Научные группы по всему миру активно разрабатывают эффективные подходы к переработке возобновляемых сырьевых ресурсов растительного происхождения, таких как продукты ферментативного брожения биомассы, селекционированные микроводоросли с повышенным содержанием липидов и содержащийся в клетках сосудистых растений и некоторых водорослях лигнин, представляющий собой трехмерный полимер с многовариантной структурой звеньев (молекулярная масса 1000–15 000 Да) и проявляющий высокую устойчивость к химическому и физическому воздействию [1, 5–9].

Лигнин является многотоннажным отходом, накапливаемым в остатках сельскохозяйственного производства, а также при переработке древесины в бумажно-целлюлозной промышленности. Анализ элементного состава лигнина показывает достаточно большое содержание водорода (до 6 мас%) и углерода (до 80 мас%), что позволяет рассматривать лигнин в качестве перспективного сырьевого источника для получения не только аренов, но также синтез-газа и водорода, являющихся ценными продуктами нефтехимии [6]. Переработка лигнина в ценные продукты нефтехимии сопряжена с такими сложностями, как его высокая термодинамическая стабильность, низкий выход целевых продуктов, большое количество отходов. Одним из возможных вариантов эффективной переработки лигнина является пиролиз.

При разработке эффективных процессов пиролиза органических субстратов рассматривается возможность применения воздействия микроволнового излучения [4, 10–15]. В этих работах пиролиз смешанного

лигнина проводился с целью получения углеводородов [13], глицерина и метанола [4], а также фенолов [14]. Стимулирование микроволновым излучением было успешно применено с целью деполимеризации молекул лигнина [15]. Во всех вышеуказанных работах [4, 10–15] отмечено увеличение степени превращения лигнина при воздействии микроволнового излучения по сравнению с процессом, проводимым при конвективном нагреве.

Ранее нами было показано, что в присутствии каталитических систем, характеризующихся большими диэлектрическими потерями, под действием микроволнового излучения в реакционном объеме достаточно быстро генерируется плазма, и в плазменно-каталитическом режиме протекают эффективное и скоростное разложение токсичных и техногенных загрязнений, а также эффективное превращение лигнина [16–18]. Было показано [16, 17], что воздействие микроволнового излучения на пористый углеродный адсорбент приводит к практически полному разложению 15% предварительно адсорбированных фосфорорганических соединений и битуминозной нефти. В последующих работах было показано, что формирование на поверхности лигнина небольшого количества наноразмерных частиц оксида железа(III) приводит к существенному возрастанию поглощения микроволнового излучения [19]. В плазменно-каталитическом режиме под воздействием микроволнового излучения интенсивно протекает углекислотный риформинг лигнина с образованием синтез-газа состава $H_2/CO \sim 1$, при этом конверсия органической массы лигнина достигает 65% за 25 мин облучения. Был разработан подход к глубокому превращению гудрона в светлые углеводородные продукты в присутствии железосодержащего углеродного катализатора, в результате чего достигнута конверсия гудрона более 80% [20].

Цель работы — изучение закономерностей совместного плазменно-каталитического превращения гудрона и лигнина, модифицированного наноразмерными железосодержащими кластерами, что обеспечивает эффективное поглощение электромагнитного излучения (КПД >90%) и генерирование плазмы в реакционной зоне.

Экспериментальная часть

В работе использовали гудрон Нижнекамского НПЗ, свойства которого приведены в [20]. Лигнин древесного происхождения предоставлен ООО «Кировский биохимический завод». Состав и основные характеристики лигнина приведены в [19].

Эксперименты по превращению совместной смеси гудрона и лигнина проводили при пропускании через реактор H_2 (марка А, ООО «Баллонгаз») на оригинальной лабораторной микроволновой установке (рис. 1), состоящей из магнетрона, генерирующего бегущую волну с частотой 2.45 ГГц, волновода, кварцевого реактора, установленного в волновод, и камеры поглощения остаточного излучения. Кварцевый реактор объемом 20 см³ погружен в волновод и соединен с системой ректификации образуемых кипящих фракций. Отбор фракций н.к.–150, 150–220 и 220–350°C происходит непрерывно в процессе превращения гудрона под воздействием микроволнового облучения.

В реактор загружали смесь лигнина и гудрона, взятых в равном соотношении по объему, масса гудрона составляла 31.46 г, масса лигнина — 4.37 г. В реакторе смесь была тщательно перемешана.

В процессе воздействия микроволновым излучением на реакцию массу через реактор подавали H_2 со скоростью 60 см³·мин⁻¹. Температура в реакционной зоне измерялась вольфрам-рениевой термопарой. Регулирование температуры осуществляли путем изменения тока магнетрона. Время эксперимента составляло 25 мин, так как ранее было установлено, что за 25 мин воздействия микроволнового излучения достигается максимальная глубина превращения лигнина [19] и гудрона с углеродным поглотителем

микроволнового излучения [20]. К кварцевому реактору была присоединена ректификационная система 7–9 для отбора фракций жидких продуктов (рис. 1). Твердая органическая масса, остающаяся после отгонки фракции, выкипающей до 350°C, переходит в жидкую фазу при температуре 60–70°C. При этой температуре органическая масса была отделена от углеродного остатка гидрогенизации, содержащего каталитическую систему. После проведения опыта и отделения органических продуктов превращения гудрона каталитическую систему подвергали экстракции спирто-бензольной смесью (30 мас% этанол х.ч., ООО «АминоСиб», 70 мас% бензол х.ч., Агрос Organics) с целью отделения оставшейся органической фазы, высушивали и использовали в последующих циклах. Конверсию гудрона определяли весовым методом как $M_{\text{продуктов}}/M_{\text{исх. сырья}} \cdot 100$.

Газообразные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-Хром»). Анализ газообразных углеводородов проводили с использованием насадочной колонки 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 15% нанесенного сквалана; детектор — пламенно-ионизационный, элюент — He (марка 6.0, ООО «Баллонгаз»). Содержание H_2 , CH_4 , CO и CO_2 определяли с использованием насадочной колонки, заполненной углеродной фазой марки СКТ (ООО «НПФ «Мета-Хром»), и детектора

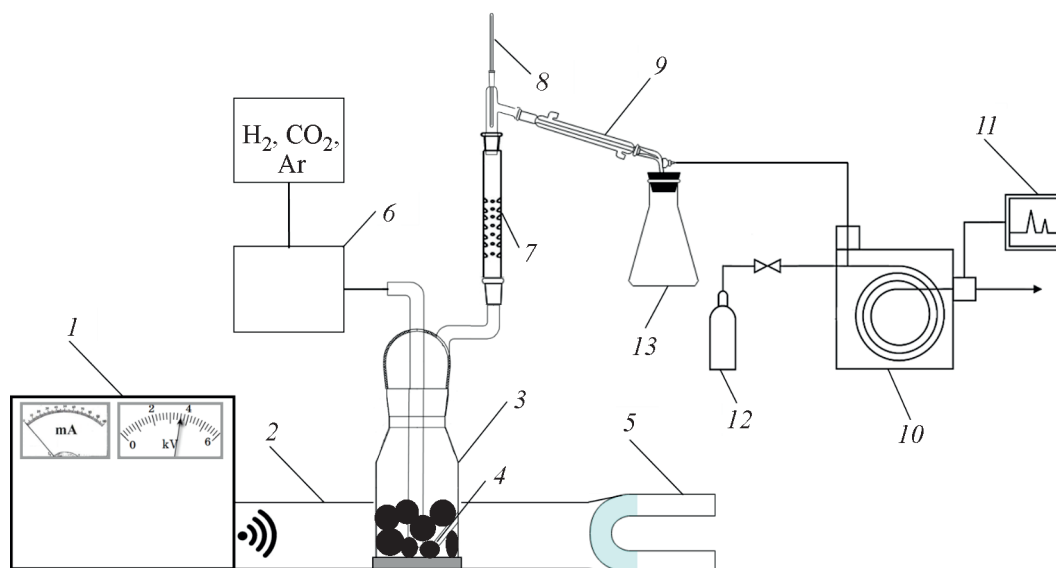


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

1 — блок управления магнетроном; 2 — волновод; 3 — кварцевый реактор, установленный на изоляторе (реакционная зона ограничена волноводом, черными кружками схематично показана загрузка субстрата); 4 — термопара; 5 — U-образный сосуд для поглощения остаточного микроволнового излучения; 6 — смеситель газовых потоков; 7 — дефлегматор; 8 — термометр; 9 — холодильник Либиха; 10 — хроматограф; 11 — компьютер для расшифровки хроматограмм; 12 — баллон с газом-носителем для хроматографа; 13 — пробоотборник для жидких продуктов.

по теплопроводности, в качестве элюента использовали Ar (ВЧ 4,8, ООО «Баллонгаз»).

Анализ отобранных в ходе проведения превращения гудрона жидких фракций проводили с помощью двумерного газового хроматографа/времяпролетного масс-спектрометра (GC×GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT 4D. Используемые колонки: 1 — фаза Rxi-5Si1 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), 2 — фаза Rxi-17Si1 (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм). Условия разделения: газ-носитель — гелий, скорость потока через колонку — 1 мл·мин⁻¹, деление потока — 1:500, обдув инжектора (септы) — 3 мл·мин⁻¹, температура инжектора — 300°C; температурный режим 1-й печи — начальная температура 40°C (2 мин), нагрев со скоростью 3 град·мин⁻¹ до 320°C, выдержка 5 мин; температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи соответственно, время модуляции на модуляторе — 6 с. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника — 280°C, диапазон детектируемых масс — 35–520, скорость регистрации — 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения ChromaTOF (Leco).

Состав фракции, выкипающей выше 350°C, исследовали методом ИК-спектроскопии. Спектры исходного гудрона и жидкого продукта переработки регистрировали в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (кристалл ZnSe, 50 скан/с, разрешение 2 см⁻¹, диапазон 600–4000 см⁻¹, спектрометр IFS 66v/s Bruker). Спектр твердого образца регистрировали как в режиме пропускания (образец в смеси с порошком бромистого калия прессовали в виде таблетки), так и в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Фазовый состав твердых железосодержащих остатков исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku Rotaflex D/Max-RC с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны Cu_{Kα}-излучения 0.1542 нм) в режиме непрерывного θ–2θ сканирования в угловом диапазоне 2θ = 10°–90°. Режим работы рентгеновского источника 50 кВ и 100 мА, скорость сканирования 2 град·мин⁻¹. Обработку экспериментальных дифрактограмм осуществляли в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав был идентифицирован с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF-2. Усредненный размер кристаллитов идентифицированной фазы определяли по уширению наблюдаемых дифракционных максимумов с использованием формулы Шеррера.

Микрофотографии образцов получали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии на приборе ZEISS LEO 912 AB. Железосодержащие фазы идентифицировали при исследовании образцов в режиме дифракции [21]. Средний размер железосодержащих частиц неокруглой формы определяли путем вычисления эквивалентного диаметра, равного половине суммы наибольшей длины и наибольшей ширины частицы. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам проводили статистическую обработку выборки по 300 частицам [21].

Мессбауэровские спектры ⁵⁷Fe получали на спектрометре электродинамического типа Wissel в интервале температур 16–300 К с использованием гелиевого криостата CCS-850, Janis с температурным контроллером компании Lake Shore Cryotronics (Model 332). Точность поддержания температуры была не менее 0.1 К. В качестве источника излучения использовался ⁵⁷Co(Rh) активностью 1.1 ГБк. Изомерные сдвиги отсчитывали от центра магнитной сверхтонкой структуры металлического железа. Мессбауэровские спектры обрабатывали по стандартным программам методом наименьших квадратов (LOREN, ИХФ РАН; Normos Distribution, WissEl GmbH) в предположении лоренцевой формы линии.

Степень графитизации *g* рассчитывали по формуле [22]

$$g = (3.440 - d_{001}) / (3.440 - 3.354),$$

где 3.440 Å — межплоскостное расстояние углерода с турбостратной структурой; 3.354 Å — межплоскостное расстояние в бездефектном монокристалле графита; *d*₀₀₁ — межплоскостное расстояние, рассчитанное по формуле Вульфа–Брэгга из углового положения пика (002) на экспериментальной дифрактограмме с угловым положением 26.5°.

Обсуждение результатов

При воздействии микроволнового излучения исходный лигнин нагревается до 190°C (рис. 2, кривая 1), так как характеризуется низкой способностью к поглощению микроволнового излучения для генерирования плазмы в реакционном объеме. После нанесения на поверхность лигнина 0.5% Fe из ацетилацетонатного комплекса существенно повышается скорость роста температуры, интенсифицируются электрические пробои на поверхности лигнина, приводящие к генерированию плазмы в реакционном объеме, что характеризует повышение способности

железосодержащей системы к поглощению микроволнового излучения.

Исследование структуры железосодержащих компонентов на поверхности лигнина методами мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показало, что при нанесении 0.5% ацетилацетоната железа(III) формируются наноразмерные частицы оксида железа(III), образующие ковалентные связи с атомами кислорода поверхности лигнина [19]. В результате такая железосодержащая система проявляет высокую способность к поглощению микроволнового излучения и генерированию плазмы. Увеличение количества нанесенного железа на поверхности лигнина до 3.5% приводит к увеличению размера формирующихся на поверхности частиц оксида железа(III) и монотонному снижению способности системы к поглощению микроволнового излучения и соответственно снижению скорости нагрева системы в целом [19].

В течение 4-минутного облучения в интервале температур 100–450°C наблюдается интенсивное выделение продуктов превращения исходной смеси. После 20-минутного облучения при 450°C прекращается выделение продуктов крекинга и наблюдается резкое повышение температуры в реакционном объеме реактора. Снижение скорости роста температуры в процессе разложения смеси органических субстратов по сравнению со скоростью нагрева лигнина, содержащего 0.5% Fe (рис. 2), вероятно, вызвано интенсивным выделением в реакционный объем паров продуктов разложения, кипящих в наблюдаемом интервале температур. Конверсия смеси гудрона и лигнина составляет 75% (табл. 1).

Железосодержащий углеродный остаток превращения смеси гудрона и лигнина также характеризуется высокой способностью к поглощению микроволнового излучения. Динамика его нагрева при воздействии микроволнового излучения практически такая же, как у исходного лигнина, содержащего 0.5% железа. Это позволяет использовать твердый железосодержащий остаток первого цикла переработки смеси модифицированного железом лигнина и гудрона во 2-м цикле в качестве каталитической системы прямого разложения гудрона.

При облучении гудрона, в который был добавлен твердый железосодержащий остаток 1-го экспериментального цикла переработки смеси модифицированного железом лигнина и гудрона, наблюдается рост температуры, генерирование электрических пробоев и плазмы. Через ~4 мин наблюдается разложение гудрона с выделением светлых кипящих фракций, выкипающих до 220°C. Конверсия гудрона за 20 мин облучения составляет 70% (табл. 1).

Температурный режим реакционной зоны в процессе превращения гудрона и твердого железосодержащего остатка 1-го экспериментального цикла во 2-м цикле идентичен динамике изменения температуры превращения смеси гудрона и лигнина в 1-м цикле (рис. 3). Во 2-м каталитическом цикле в начальный промежуток времени (до 4 мин) при воздействии микроволнового излучения на систему гудрон–углеродный остаток 1-го цикла наблюдается резкий подъем температуры до 400°C, после чего, вероятно, начинается процесс крекинга углеводородов, содержащихся в гудроне, что приводит к замедлению роста температуры в реакционной зоне.

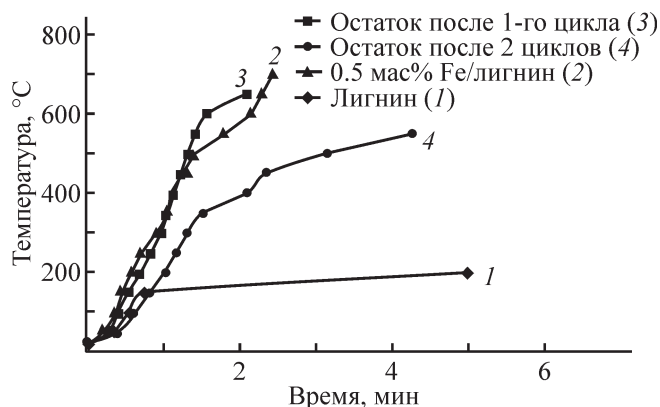


Рис. 2. Температурный профиль реакционной зоны при воздействии микроволнового излучения на исходный лигнин (1), лигнин, содержащий 0.5 мас% оксида железа (2), твердый железосодержащий остаток после превращения гудрона и лигнина, содержащего 0.5 мас% оксида железа, полученного в 1-м цикле (3), и твердый железосодержащий остаток, полученный после 2-го экспериментального цикла по превращению гудрона и твердого железосодержащего остатка первого экспериментального цикла (4).

Таблица 1

Конверсия и фракционный состав* продуктов плазменно-каталитического превращения смеси лигнина и гудрона (1-й цикл) и гудрона с твердым железосодержащим остатком 1-го экспериментального цикла (2-й цикл)

Исходная смесь	1-й цикл		2-й цикл	
	масса, г	массовая доля, %	масса, г	массовая доля, %
Гудрон	31.5	87.7	24.5	100
Лигнин	4.4	12.2	—	—
Остаток**	—	—	9.2	—
Конверсия, %	79.5		77.1	
Продукты превращения	Продукты превращения			
	масса, г	массовая доля в продуктах реакции, %	масса, г	массовая доля в продуктах реакции, %
Газообразные (C ₁ –C ₅)	3.4	12.8	3.8	18.5
н.к.–150°C	6.0	22.6	1.7	8.3
150–220°C	9.6	35.9	2.0	9.8
220–350°C	1.0	3.9	7.0	34.1
Фракция, выкипающая выше 350°C	6.8	25.6	6.0	29.3
Твердый остаток	9.2	—	13.7	—
Σ	35.9	100	33.7	100

* «—» — отсутствие.

** Твердый железосодержащий остаток 1-го экспериментального цикла.

Экспериментальные исследования закономерностей превращения гудрона с углеродным остатком необходимы по двум причинам: определить количество каталитических циклов, в ходе которых железосодержащий углеродный остаток способен эффективно перерабатывать лигнин; выявить различия в селективности и глубине превращении гудрона в присутствии лигнина и без него.

Гудрон не поглощает микроволновое излучение в условиях эксперимента и не претерпевает каких-либо видимых химических изменений. Следует отметить, что лигнин, модифицированный железными кластерами, превращается в водородсодержащий газ, твердый углеродный остаток и воду [19]. Жидкие углеводородные продукты из лигнина практически не образуются.

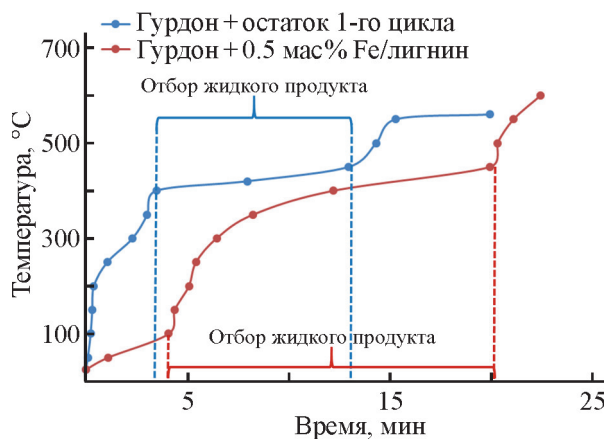


Рис. 3. Профиль температуры реакционной зоны в ходе превращения гудрона и лигнина, содержащего 0.5 мас% оксида железа (красная кривая, 1-й цикл), и гудрона и твердого железосодержащего остатка 1-го экспериментального цикла по переработке смеси модифицированного железом лигнина и гудрона (синяя кривая, 2-й цикл) под воздействием микроволнового излучения.

Превращение смеси гудрона и лигнина протекает с максимальным выходом жидких углеводородов, среди которых преимущественно содержатся фракции, выкипающие до 220°C. В ходе 2-го каталитического цикла по превращению лигнина с углеродным остатком от 1-го цикла в продуктах реакции наблюдается более высокое содержание летучих компонентов, уменьшение содержания жидких углеводородов, выкипающих до 220°C, и пропорциональный рост содержания фракции, выкипающей в интервале 220–350°C. Можно предположить, что выделяющийся в ходе деструкции лигнина водород перераспределяется в реакционной массе, что приводит к увеличению выхода низкокипящих фракций (табл. 1) и увеличению содержания алканов в продуктах реакции (табл. 2). Кроме того, в жидких продуктах превращения лигнина и гудрона обнаруживаются производные фенолов, являющиеся производными деструкции полимерных структур лигнина на монолигнолы (табл. 2).

Основное выделение газообразных продуктов происходит в течение 13–15 мин. Температурные профили реакционной зоны в 1-м и 2-м циклах идентичны и различаются только тем, что после отбора жидких продуктов во 2-м цикле не происходит нагрева выше 550°C (рис. 3). Снижение уровня поглощения микроволнового излучения, вероятно, связано с покрытием железосодержащих компонентов слоем углерода, характеризующегося меньшей способностью к поглощению микроволнового излучения.

Газообразные продукты превращения гудрона и лигнина, а также гудрона с твердым железосодержащим остатком 1-го экспериментального цикла состоят в основном из метана и этана (табл. 2). Доля олефинов (этилен, пропилен и бутилены) в 1-м и 2-м каталитических циклах составляет 20 и 25 мас% соответственно. При совместном плазменно-каталитическом превращении смеси лигнина и гудрона (1-й цикл) в газообразных продуктах обнаруживается оксид и диоксид углерода, являющиеся продуктами превращения именно лигнина. Основными компонентами жидких продуктов в 1-м и 2-м каталитических циклах являются алканы, алкены и нафтены. Во 2-м каталитическом цикле содержание алканов в жидких продуктах снижается на 7%, а содержание ненасыщенных углеводородов — алкенов и нафтен — возрастает на 14% по сравнению с 1-м каталитическим циклом, где в реакционной зоне присутствовал лигнин. Таким образом, лигнин выступает в качестве донора водорода для насыщения углеводородных фрагментов, образуемых в ходе плазменно-каталитического превращения гудрона.

Из смеси лигнина и гудрона образуется более широкий спектр органических продуктов, чем из гудрона и твердого железосодержащего остатка. Из лигнина, вероятно, образуются главным образом фенолы и продукты их гидрирования.

Ранее было установлено, что фенолы состоят в основном из монолигнолов [2]. Состав углеводородов, образуемых из гудрона во 2-м каталитическом цикле, близок к составу, полученному в ходе плазменно-каталитического превращения лигнина в присутствии железосодержащего катализатора, приготовленного на основе углеродного адсорбента [2], и представляет собой алифатические углеводороды, циклические углеводороды, состоящие из нафтеновых и ароматических структур, а также серосодержащие гетероатомные соединения.

Состав органической фракции, остающейся после отгонки летучих соединений, выкипающих до 350°C, во многом аналогичен составу фракции, выделенной из гидрогенизата, полученного в превращении гудрона с использованием железосодержащего катализатора на основе углеродного носителя [20].

ИК-спектр фракции, выкипающей выше 350°C, значительно отличается от спектра исходного гудрона. Изменяется соотношение интенсивностей полос валентных колебаний ароматического кольца и деформационных колебаний алкильных фрагментов. В остатке существенно уменьшилось содержание конденсированных ароматических колец и увеличилось содержание 1,4- и (или) 1,2,3,4-замещенных моноядерных ароматических соединений. Об этом свидетельствует резкое увеличение интенсивности полосы 1496 см⁻¹, относящейся к симметричным валентным колебаниям С=C в ароматических кольцах, а также небольшой сдвиг и увеличение интенсивности полосы деформационных колебаний С—СН в 1,4-(или 1,2,3,4)-замещенных ароматических кольцах. Известно, что только тетразамещенные ароматические производные дают широкие малоинтенсивные полосы, а дизамещенные — очень интенсивные узкие полосы в близкой области 800–830 см⁻¹.* Полоса 1625 см⁻¹ может быть отнесена к валентным колебаниям кратной связи в олефинах, тем более что все полосы деформационных колебаний С=C при двойных связях тоже появляются в спектре гудрона после переработки, а именно полоса 966 см⁻¹ от *транс*-внутренней двойной связи, 740 см⁻¹ от аналогичной двойной связи в *цис*-конфигурации, 905 и

* Казыцына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и Масс-спектрометрии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 233.

Таблица 2

Состав газообразных и жидких продуктов плазменно-каталитического превращения смеси лигнина и гудрона (1-й цикл) и гудрона с твердым железосодержащим остатком 1-го экспериментального цикла (2-й цикл)

Компонент	Состав, * мас%	
	гудрон + 0.5 мас% Fe/лигнин (1-й цикл)	гудрон + углеродный остаток (2-й цикл)
Газообразные продукты		
C ₁	30.6	33.3
C ₂	16.3	23
C ₂₌	8.2	10.2
C ₃	8.2	7.6
C ₃₌	6.1	10.2
C ₄	6.2	5.5
C ₄₌	6.1	5.1
C ₅	6.1	5.1
CO	6.1	—*
CO ₂	6.1	-
Σ	100	100
Жидкие продукты		
Алканы	42.6	35.3
Алкены + нафтены	26.4	40
Декалины, бициклические, диены	4.1	3.9
Бензол и его производные	10.3	10.5
Нафталин и его производные	2.4	1
Индан + тетралин	4.7	0.9
Бифенилы	0.4	—
Флуорены	0	—
Полиароматические соединения	0.5	—
Тиофены	0.4	—
Бензотиофены	0.7	4.1
Дибензотиофен	0.9	—
Фенолы	4.1	—
Остальное	2.5	4.3
Σ	100	100

* «—» — отсутствие.

993 см⁻¹ от концевой винильной группы. Появление олефинов в составе фракции, выкипающей выше 350°C, не вызывает сомнений. Высокая интенсивность полосы 740 см⁻¹ от олефинов в *цис*-конфигу-

рации показывает, что образующиеся в ходе переработки гудрона олефины координированы двойными связями с частицами железа, присутствующими в гудроне или частично перешедшими с поверхно-

Таблица 3

Элементный анализ сырья и твердых углеродных остатков после 1-го и 2-го каталитических циклов

Образец	Содержание элементов, мас%			
	N	C	H	S
Гудрон исходный	0.41	84.4	10.6	3.39
Остаток после 1-го цикла	0.94	93.65	1.83	1.80
Остаток после двух циклов	1.01	91.29	2.05	1.88

сти адсорбента. Появление слабых полос в спектре переработанного гудрона 3305 см⁻¹, 1745 см⁻¹, 1273 см⁻¹, 1200 см⁻¹, 1128 см⁻¹, 1035 см⁻¹ хорошо согласуется с признаками окисления в продуктах переработки гудрона, поскольку указанные полосы хорошо описывают невысокое содержание карбоксилатных групп (3305 и 1745 см⁻¹), простых эфиров типа Ph-O-Alk (1273, 1200, 1128 см⁻¹) и (или) спиртов (3035, 1035 см⁻¹).

В составе твердых остатков, полученных в 1-м цикле переработки смеси лигнина и гудрона, существенно снижается содержание водорода по сравнению с исходным гудроном и достигается максимальное содержание углерода — 94%. В железосодержащем остатке, полученном во 2-м цикле, содержание углерода в твердом остатке снижается и наблюдается небольшой рост содержания водорода, что, вероятно, демонстрирует снижение эффективности каталитического действия материала, поглощающего микроволновое излучение. После плазменно-каталитического превращения смеси лигнина и гудрона (1-й цикл) и гудрона с твердым железосодержащим остатком 1-го экспериментального цикла (2-й цикл) в жидких продуктах реакции содержание серы снижается примерно вдвое по сравнению с содержанием в исходном гудроне. Сернистые соединения присутствуют в светлых фракциях переработки тяжелого сырья (табл. 3).

Ранее было показано, что в процессе плазменно-каталитического превращения гудрона в присутствии железоуглеродного катализатора конверсия органической массы превышает 80%, при этом степень обессеривания не превышает 30% [20]. Этот результат позволил предположить, что в плазменно-каталитическом режиме, вероятно, разрыв —C—C— связи протекает значительно быстрее, чем гетерометаллической связи —C—S—. Поскольку происходит непрерывная отгонка паров продуктов крекинга, времени контакта в реакционной зоне недостаточно для более глубокого разложения гетероатомных компонентов остаточной части нефтяного сырья, т. е. кипящие сернистые соединения, являющиеся фрагментами высокомолекулярных соединений исходного сырья,

отгоняются совместно с получаемыми углеводородами.

Таким образом, использование железосодержащего лигнина, характеризующегося высокой способностью к поглощению микроволнового излучения, позволяет с высокой эффективностью осуществлять скоростную переработку химически стабильного сырья в плазменно-каталитическом режиме в углеводородные компоненты топлив и мономеры, используемые в нефтехимии. Железосодержащий лигнин выполняет две функции, являясь исходным сырьем, а также каталитической системой, характеризующейся высокой способностью к поглощению микроволнового излучения и генерированию плазмы.

Образец исходного лигнина, содержащий 0.5 мас% железа, состоит из серых объектов с линейным размером 200–400 нм, на которых присутствуют округлые темные частицы размером 5–8 нм (рис. 4, а), которые контрастируют с более крупными морфологическими объектами (рис. 4, б). Исходя из состава образца и данных рис. 4, а, б, можно предположить, что серые объекты — это лигнин, а темные частицы — это более плотные в сравнении с лигнином Fe-содержащие частицы. После катализа размеры Fe-содержащих частиц не претерпевают существенных изменений и остаются в интервале 5–8 нм (рис. 4, в).

На дифрактограмме остатка, полученного после превращения смеси гудрона и лигнина (рис. 5), прослеживаются рефлексы со значениями 2θ — 26.5°, 43.2°, 79.5°, которые можно отнести к дисперсной графитизированной слоистой структуре углерода. Железосодержащие компоненты, вероятно, из-за малого размера не обладают структурной организацией для идентификации их методом рентгеновской дифракции. Рассчитанная степень графитизации исследованного образца углеродного остатка составила $g = 56\%$.

После переработки гудрона во 2-м цикле с использованием железосодержащего остатка превращения смеси лигнина и гудрона в 1-м каталитическом цикле также идентифицированы рефлексы, относящиеся к основной структуре графитизированного углерода.

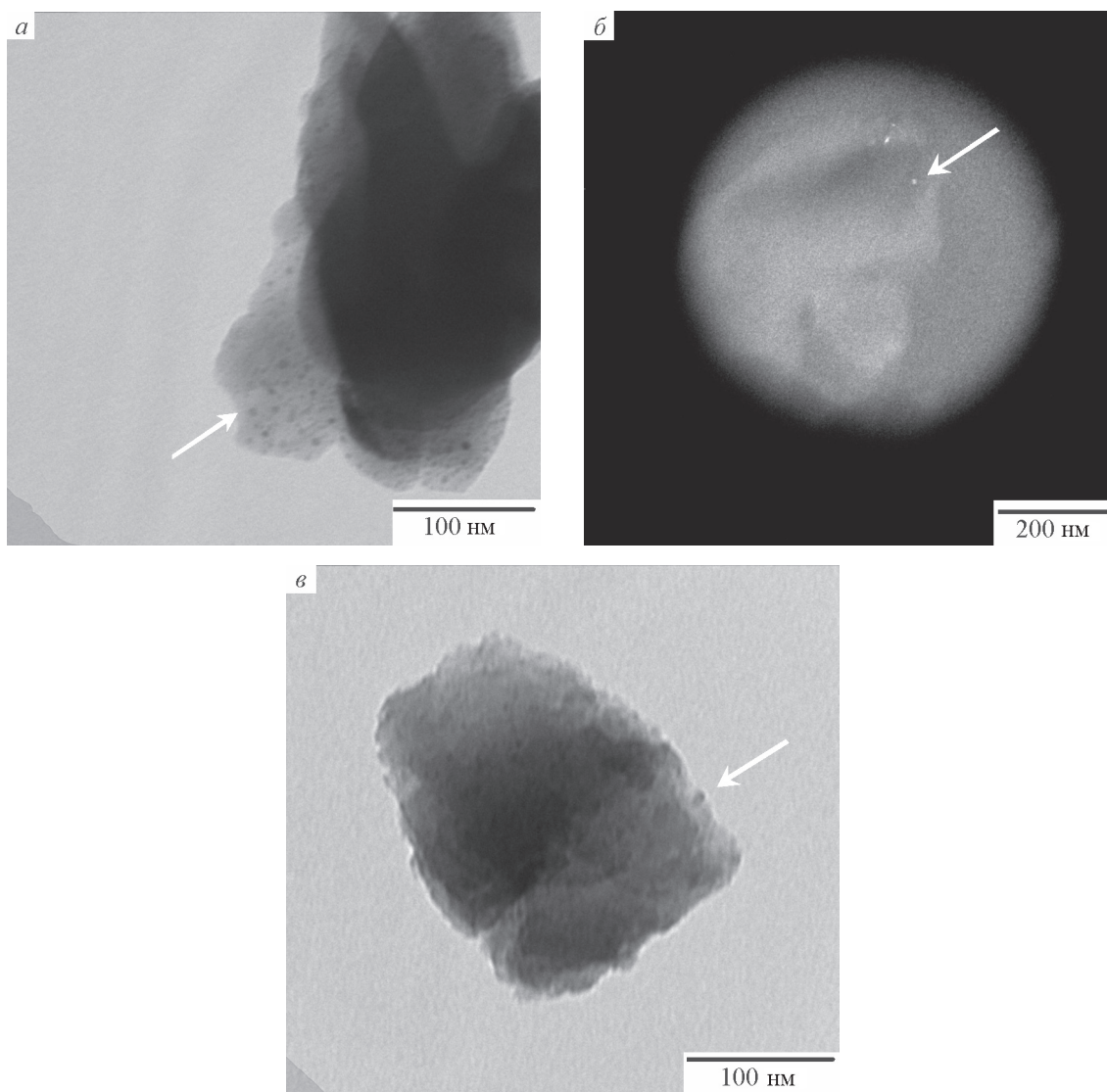


Рис. 4. Микрофотографии исходного лигнина в режиме светлого поля (*а*) и режиме дифракции (*б*) и микрофотография в режиме светлого поля твердого железосодержащего остатка после 1-го каталитического цикла по совместному превращению гудрона и лигнина (*в*). Fe-содержащие частицы отмечены стрелками.

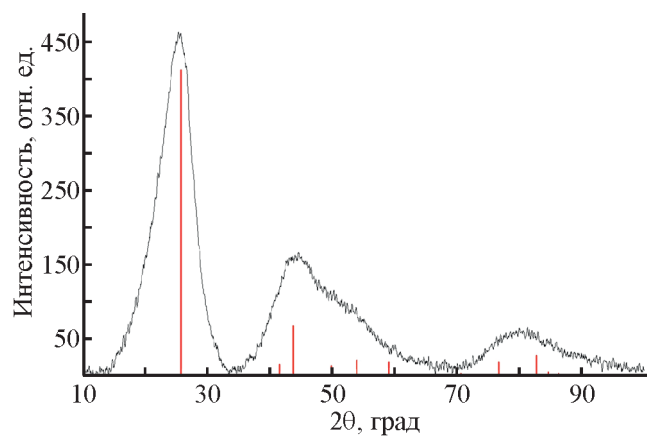


Рис. 5. Рентгенограмма углеродного остатка, полученного после 1-го каталитического цикла плазменно-каталитического превращения смеси лигнина и гудрона.

Таблица 4

Параметры мессбауэровского спектра твердого железосодержащего остатка после 1-го каталитического цикла по совместному превращению гудрона и лигнина при $T = 300$ К

Форма Fe	Изомерный сдвиг относительно α -Fe δ , мм·с ⁻¹	Квадрупольное расщепление или квадрупольный сдвиг Δ , мм·с ⁻¹	Внутреннее магнитное поле на ядре ^{57}Fe H_{in} , Тл, ± 0.5 Тл	Ширина линии Γ , мм·с ⁻¹ , ± 0.03 мм·с ⁻¹	Относительное содержание A, %, $\pm 0.05\%$
	± 0.03 мм·с ⁻¹				
Fe ³⁺ -парамагн.	0.35	0.77	—	0.60	1.00

Мессбауэровский спектр и параметры спектра железосодержащего остатка превращения смеси гудрона и лигнина типичны для высокоспинового состояния ионов Fe³⁺ в составе суперпарамагнитных кластеров оксида железа (табл. 4) [19].

Выводы

Установлено, что нанесение на поверхность лигнина древесного происхождения 0.5 мас% железа из ацетилацетонатного комплекса приводит к формированию суперпарамагнитных кластеров оксида железа(III), прочно связанных с поверхностью лигнина. Такой материал характеризуется высокими диэлектрическими потерями и способностью к поглощению микроволнового излучения. Микроволновое облучение железосодержащего лигнина приводит к интенсификации пробойных эффектов на поверхности лигнина и генерированию плазмы в реакционном объеме, в результате чего смесь гудрона и лигнина превращается в газообразные и жидкие продукты, состоящие из алифатических и ароматических углеводородов, с конверсией 79.5%.

Превращение органической массы лигнина приводит к образованию производных монолигнолов, водорода, оксидов углерода и твердого углеродного остатка, в то время как при разложении гудрона основными продуктами являются углеводороды, такие как алкены, нафтены и арены. Твердый железосодержащий остаток превращения смеси гудрона с лигнином, модифицированным 0.5 мас% Fe(III), обладает повышенной способностью к поглощению микроволнового излучения, что дает возможность его использовать в качестве катализатора для превращения гудрона в плазменно-каталитическом режиме под воздействием микроволнового излучения.

Возможность скоростного совместного превращения лигнина и гудрона, характеризующихся высокой устойчивостью полимерных молекул, в широкий ряд углеводородных продуктов, имеющих важное значение в нефтехимических процессах, открывает

новые перспективы для эффективной переработки химически устойчивого сырья. При этом железосодержащий лигнин является инициатором протекания превращения в плазменно-каталитическом режиме и одновременно одним из сырьевых источников получения углеводородных продуктов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-13-00457).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Р. С. Борисов — исследование методом хромато-масс-спектрометрии жидких продуктов превращения гудрона и лигнина; И. А. Левин — исследование методом рентгенофазового анализа; Ю. В. Максимов — исследование методом мессбауэровской спектроскопии; М. В. Цодиков — фракционный анализ продуктов превращения гудрона и лигнина; А. В. Чистяков — плазменно-каталитические эксперименты, хроматографический анализ газообразных продуктов; Г. И. Константинов — плазменно-каталитические эксперименты, провел нанесение железосодержащих кластеров на поверхность лигнина; С. А. Николаев — исследование образцов исходного лигнина и углеродных остатков его деструкции методом просвечивающей электронной микроскопии; А. Е. Гехман — анализ данных ГХ-МС жидких продуктов превращения лигнина и гудрона.

Информация об авторах

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

Чистяков Андрей Валерьевич, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Константинов Григорий Игоревич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2579-0083>

Николаев Сергей Александрович, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9091-3537>

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

Левин Иван Сергеевич, к.ф.-м.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0800-575X>

Максимов Юрий Васильевич, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0435-7539>

Гехман Александр Ефимович, чл.-корр., д.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5081-9095>

Список литературы

- [1] Hill C. A. S. Wood modification: Chemical, thermal and other processes, V. 5. John Wiley & Sons, 2007. P. 12–14.
- [2] Арапова О. В., Чистяков А. В., Цодиков М. В., Моисеев И. И. Лигнин — возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 251–269. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030041> [Arapova O. V., Chistyakov A. V., Tsodikov M. V., Moiseev I. I. Lignin as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // Petrol. Chem. 2020. V. 60. N 3. P. 227–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>].
- [3] Schutyser W., Renders A. T., Van den Bosch S., Koelewijn S. F., Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from lignin: An interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. N 3. P. 852–908. <https://doi.org/10.1039/C7CS00566K>
- [4] Li C., Zhao X., Wang A., Huber G. W., Zhang T. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels // Chem. Rev. 2015. V. 115. N 21. P. 11559–11624. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00155>
- [5] Моисеев И. И. «Зеленая химия» в технологии продуктов основного органического синтеза // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 3. С. 347–357 [Moiseev I. I. Green chemistry in the bulk chemicals industry // Kinet. Catal. 2011. V. 52. P. 337–347. <https://doi.org/10.1134/S0023158411030141>].
- [6] Моисеев И. И. Биотехнология штурмует высоты нефтехимии // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 4. С. 411–428. <https://doi.org/10.7868/S0453881116040080> [Moiseev I. I. Biotechnology is storming the heights of petrochemistry // Kinet. Catal. 2016. V. 57. P. 405–421. <https://doi.org/10.1134/S0023158416040078>].
- [7] Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. Thermochemical conversion of lignin to functional materials: A review and future directions // Green Chem. 2015. V. 17. P. 4888. <https://doi.org/10.1039/C5GC01054C>
- [8] Edwards P. P., Kuznetsov V. L., David W. I. F., Brandon N. P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future // Energy Policy. 2008. V. 36. N 12. P. 4356–4362. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.036>
- [9] Strassberger Z., Tanase S., Rothenberg G. The pros and cons of lignin valorisation in an integrated biorefinery // RSC Adv. 2014. V. 4. N 48. P. 25310–25318. <https://doi.org/10.1039/C4RA04747H>
- [10] Хвиузов С. С., Боголицын К. Г., Гусакова М. А., Зубов И. Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК Фурье-спектроскопии // Фундам. исслед. 2015. № 9. С. 87–90.
- [11] Upton B. M., Kasko A. M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective // Chem. Rev. 2015. V. 116. N 4. P. 2275–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>
- [12] Zakzeski J., Bruijninx P. C., Jongerius A. L., Weckhuysen B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // Chem. Rev. 2010. V. 110. N 6. P. 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>
- [13] Xu C., Arancon R. A. D., Labidi J. Lignin depolymerisation strategies: Towards valuable chemicals and fuels // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. N 22. P. 7485–7500. <https://doi.org/10.1039/C4CS00235K>
- [14] Azadi P., Inderwildi O. R., Farnood R., King D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2013. V. 21. P. 506–523. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.022>
- [15] Joffres B., Laurenti D., Charon N., Daudin A., Quignard A., Geantet C. Thermochemical conversion of lignin for fuels and chemicals: a review // Oil & Gas Sci. Technol. 2013. V. 68 N 4. P. 753–763. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013132>
- [16] Цодиков М. В., Передерий М. А., Чистяков А. В., Константинов Г. И., Мартынов Б. И. Деструкция фосфорорганических соединений, адсорбированных в порах углеродных сорбентов // Химия тв. топлива. 2012. Т. 46. № 1. С. 39–47 [Tsodikov M. V., Perederii M. A., Chistyakov A. V., Konstantinov G. I., Martynov B. I. Degradation of organophosphorus compounds adsorbed in carbon sorbent pores // Solid Fuel Chem. 2012. V. 46. P. 37–44. <https://doi.org/10.3103/S0361521912010132>].
- [17] Tsodikov M. V., Konstantinov G. I., Chistyakov A. V., Arapova O. V., Perederii M. A. Utilization of petroleum residues under microwave irradiation // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.028>

- [18] *Tsodikov M. V., Ellert O. G., Nikolaev S. A., Arapova O. V., Konstantinov G. I., Bukhtenko O. V., Vasil'kov A. Yu.* The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 309. P. 628–637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.031>
- [19] *Tsodikov M. V., Ellert O. G., Nikolaev S. A., Arapova O. V., Bukhtenko O. V., Maksimov Yu. V., Kirdyankin D. I., Vasil'kov A. Yu.* Fe-containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation // *J. Nanopart. Res.* 2018. V. 20. N 3. P. 86–101. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7>
- [20] *Цодиков М. В., Чистяков А. В., Константинов Г. И., Борисов Р. С., Бондаренко Г. Н., Арапова О. В.* Плазменно-каталитическое превращение гудрона в углеводородные продукты при стимулировании микроволновым облучением // *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 4. С. 473–482. <https://doi.org/10.31857/S0028242121040031>
- [*Tsodikov M. V., Chistyakov A. V., Konstantinov G. I., Borisov R. S., Bondarenko G. N., Arapova O. V.* Microwave-assisted plasma catalytic conversion of tar to hydrocarbon products // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 7. P. 721–728. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070070>].
- [21] *Nikolaev S. A., Tsodikov M. V., Chistyakov A. V., Zharova P. A., Ezzgelenko D. I.* The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // *J. Catal.* 2019. V. 369. P. 501–517. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017>
- [22] *Barnakov C. N., Khokhlova G. P., Popova A. N., Sozinov S. A., Ismagilov Z. R.* XRD characterization of the structure of graphites and carbon materials obtained by the low-temperature graphitization of coal tar pitch // *Eurasian Chem.-Tech. J.* 2015. V. 17. N 2. P. 87–93. <https://doi.org/10.18321/ectj198>
-