

Таблица 3 – Выход рафинатов и степень извлечения компонентов при экстракционной очистке образцов сырья

Номер образца	Выход рафината, мас. %	Степень извлечения, мас. %					
		Сернистых компонентов	Азотистых соединений	моно-аренов	ди-аренов	три+-аренов	олефинов
1	67,1	38,5	-	40,4	59,7	-	44,1
3	69,6	38,6	-	32,8	49,5	100	34,0
5	75,1	30,9	67,2	21,2	34,0	62,5	29,6
7	78,3	29,2	56,2	20,2	38,1	77,6	35,9
9	87,2	18,8	66,1	52,0	64,5	81,3	7,1
11	75,0	35,5	86,8	26,6	35,3	100	27,7
13	64,1	50,6	78,5	32,3	41,8	75,4	51,0

Таким образом, экстракционное обессеривание и деазотирование газойлей термических и термокаталитических процессов перспективно для производства судовых топлив, так как позволяет проводить их очистку при соотношениях к сырью в несколько раз меньших, чем прягонных дистиллятов.

ЛИТЕРАТУРА

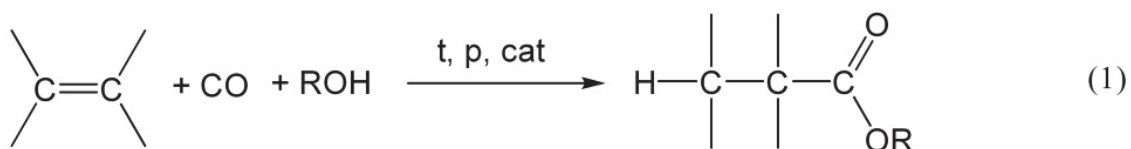
1. Gaile A.A., Kameshkov A.V., Klement'ev V.N., Vereshchagin A.V. Production of Marine Fuel Components by Extraction Treatment of Vacuum Gasoils and Gasoils from Secondary Oil Refining Processes (A Review) // Pet. Chem. – 2023. – Vol. 63. – № 3. – P. 489-509.
2. <https://doi.org/10.1134/S0965544123040047>

УДК 66.095.62+547.295+544.47

Севостьянова Н.Т., Баташев С.А.
(ФГБОУ Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого)

СОВМЕЩЕННЫЕ В ОДНОМ РЕАКТОРЕ ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ И АЛКОКСИКАРБОНИЛИРОВАНИЯ ОБРАЗУЮЩИХСЯ АЛКЕНОВ В СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

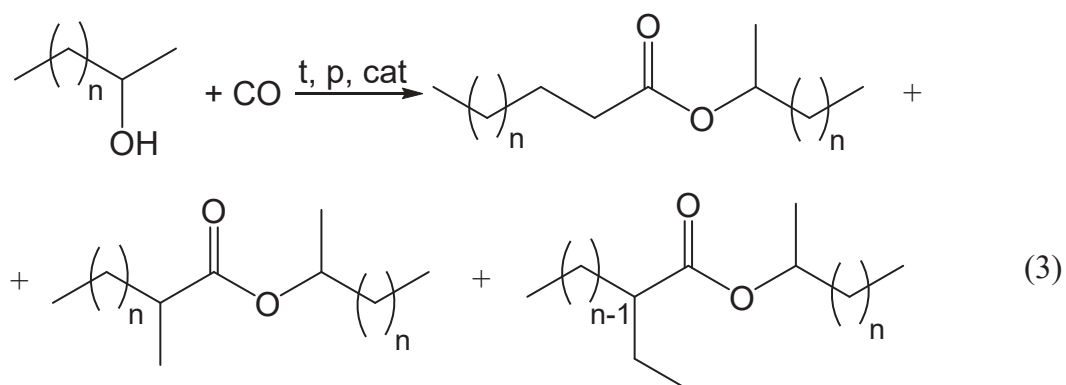
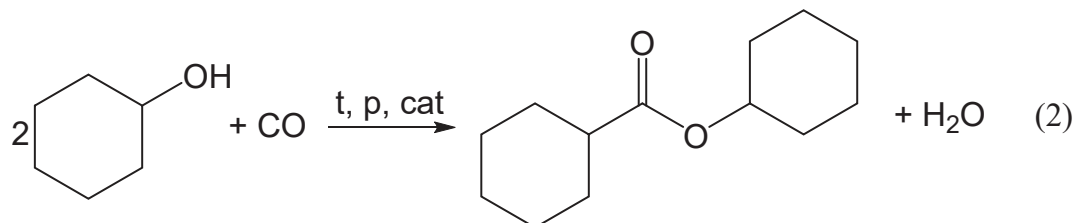
Алкоксикарбонилирование позволяет получать сложные эфиры из ненасыщенных соединений, СО и спиртов в одну стадию (реакция (1)).



В присутствии гомогенных Pd-фосфиновых каталитических систем реакция протекает в мягких условиях. В отличие от традиционного способа получения сложных эфиров путем кислотнокаталитической этерификации карбоновых кислот спиртами алкоксикарбонилирование протекает необратимо. На сегодняшний день в промышленности реализуется процесс метоксикарбонилирования этилена как одна из стадий в синтезе метилметакрилата. В этом процессе используются наиболее доступные и простые реагенты, а продуктом является единственный сложный эфир – метилпропионат [1]. В то же время для синтеза более тяжелых сложных эфиров необходимы ненасыщенные соединения с большей молекулярной массой. В ряде случаев спирты являются более доступными соединениями по сравнению с алкенами с тем же числом атомов С. В этой связи карбонилирование спиртов в сложные эфиры является процессом, альтернативным алкоксикарбонилированию ненасыщенных соединений. Однако в традиционном карбонилировании спиртов используют гомогенные родиевые и иридиевые катализаторы с добавками иодидов, в присутствии которых процесс протекает в более жестких условиях по сравнению с алкоксикарбонилированием. Промежуточными продуктами при этом являются алкилиодиды и иодистые ангидриды, а побочными продуктами – углеводороды и простые эфиры [2]. Поскольку в Pd-катализируемом алкоксикарбонилировании ненасыщенных соединений побочными продуктами, как правило, являются лишь изомерные сложные эфиры, этот процесс представляется более предпочтительным по сравнению с традиционным карбонилированием спиртов. В этой связи нами разработаны синтезы сложных эфиров из вторичных спиртов и СО как совмещенные в одном реакторе процессы кислотнокаталитической дегидратации и алкоксикарбонилирования образующихся алкенов.

Катализаторами первой стадии выступали сильные протонные кислоты, являющиеся сокатализаторами Pd-фосфиновых каталитических систем на второй стадии. Следует отметить, что на сегодняшний день в литературе описаны примеры совмещения алкоксикарбонилирования с другими реакциями. Так, алкоксикарбонилирование-циклизация 2-аллилфенола была использована для получения лактона [3]. Путем одно-реакторного алкоксикарбонилирования-полимеризации 10-ундецениола-1 был получен поли(додецилоат) [1]. Подобная организация процессов, основанная на совмещении в одном реакторе двух реакций, нацелена на использование дешевого и доступного сырья, не требует выделения

и очистки промежуточного продукта и является фактором снижения капитальных и энергозатрат при внедрении. Как следствие, разрабатываемые процессы характеризуются высоким уровнем экономичности, ресурсосбережения и экологической безопасности [4].



В модельном процессе на основе циклогексанола и CO (реакция (2)) нами были апробированы различные палладиевые предшественники, органофосфины и сильные протонные кислоты HA [5]. Установлено, что добавки солей NaA и KA оказывают положительный эффект на выход целевого сложного эфира – циклогексилциклогексанкарбоксилата. Зафиксировано образование циклогексена как промежуточного продукта совмещенного модельного процесса и циклогексанкарбоновой кислоты как побочного продукта. Наибольшую активность и устойчивость к образованию палладиевой черни проявили Pd(PPh₃)₂Cl₂ и Pd(XANTPHOS)Cl₂. Среди апробированных сильных протонных кислот и органофосфинов наибольшая активность с точки зрения выхода целевого продукта установлена для метансульфо кислоты, трифторметансульфо кислоты и п-толуолсульфо кислоты с добавками их натриевых солей. Среди апробированных органофосфинов наибольшую промотирующую способность в совмещенном модельном процессе проявил дифосфин XANTPHOS. Установлены оптимальные условия достижения выходов циклогексилциклогексанкарбоксилата более 80%. Впервые процессы дегидратации вторичных линейных спиртов C₆, C₇ и C₉ были совмещены в одном реакторе с изомеризационным алкоксикарбонилированием, катализируемым Pd-системами с промотором XANTPHOS.

Изомеризационное алкоксикарбонилирование интернальных алкенов включает две стадии – миграцию связи $C=C$ в терминальное положение и последующее алкоксикарбонилирование [1]. Однореакторные процессы на основе вторичных линейных спиртов C_6 , C_7 и C_9 приводили к образованию изомерных сложных эфиров, среди которых 60–73% составляли сложные эфиры карбоновых кислот линейного строения как продукты терминального присоединения CO к алкенам. В близких условиях проведено сравнительное исследование активности цикlopентанола, циклогексанола, гексанола-2, гептанола-2 и нонанола-2 в совмещенных синтезах соответствующих сложных эфиров. Обнаружено, что во всех случаях процесс протекает через промежуточное образование циклоалкенов и алкенов соответственно. Проведение совмещенного процесса в среде толуола приводит к существенному сокращению времени процесса и увеличению выходов целевых сложных эфиров по сравнению с процессом, осуществляемым без растворителя толуола. Впервые осуществлен совмещенный процесс синтеза нонилдеcanoата из смеси нонанола-1, нонанола-2 и CO . Сделан вывод о более высокой (в 3 раза) активности в этом процессе первичного спирта по сравнению с вторичным спиртом как нуклеофильных агентов на стадии алкоксикарбонилирования [5]. Разработанные процессы с использованием вторичных спиртов и CO , основанные на принципе совмещения в одном реакторе двух реакций, представляются перспективными для синтеза сложных эфиров, в том числе линейных карбоновых кислот, с точки зрения ресурсосбережения, экологической безопасности и сокращения капитальных и энергозатрат на производство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Севостьянова, Н.Т. Алкоксикарбонилирование ненасыщенных субстратов растительного происхождения с использованием палладиевых катализаторов как путь к получению сложноэфирных продуктов / Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 23. – № 1. – С. 37-55.
2. Севостьянова, Н.Т. Катализаторы карбонилирования спиртов для получения карбоновых кислот и сложных эфиров (обзор) / Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 8. – С. 947-970.
3. Amezcuita-Valencia, M. PdI_2 -Catalyzed regioselective cyclocarbonylation of 2-allyl phenols to dihydrocoumarins / M. Amezcuita-Valencia, H. Alper // Organic Letters. – 2014. – V. 16. – P. 5827-5829.
4. Севостьянова, Н.Т. Совмещенный процесс синтеза циклогексилциклогексан-карбоксилата из циклогексанола и CO , катализируемый

системой $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-PPh}_3$ –*p*-толуолсульфокислота / Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев, А.С. Родионова // Тонкие химические технологии. – 2023. – Т. 18. – № 1. – С. 29-37.

5. Sevostyanova, N.T. One-pot esters synthesis from secondary alcohols and CO catalyzed by Pd-phosphine systems / N.T. Sevostyanova, S.A. Batashev, A.S. Rodionova, D.K. Kozlenko // Tetrahedron. – 2023. – V. 146. – 133653.

УДК 66.07

Жагфаров Ф.Г., Мищенко Е.С., Сигунова А.А.
(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ В РЕЦЕПТУРЕ МЕМБРАННОЙ КОМПОЗИЦИИ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Развитию топливно-энергетического комплекса способствует внедрение технологических процессов, отличающихся низкими показателями энергопотребления наряду с высокой эффективностью. В последние годы растет мировой интерес использования мембранной технологии для разделения газовых смесей. В настоящей работе предложена полимерная композиция для разделения углеводородных газов на основе полиуретанов. Рассмотрено применение цеолита ИК-17-1 в качестве наполнителя, улучшающего газоразделительные свойства мембраны. Проведены испытания полученной мембраны на примере модельной смеси, состоящей из углеводородных газов, при этом представлено обоснование выбора каждого из компонентов, входящих в состав мембраны. При увеличении содержания цеолита удалось повысить показатели селективности и проницаемости.

Мембранная технология широко развивается в последние годы в области разделения газовых смесей. Основными игроками на рынке газоразделительных мембран являются Air Products and Chemicals, Inc., Air Liquide Advanced Separations, UBE Corporation, Schlumberger Limited, FUJIFILM Manufacturing Europe B.V., Parker Hannifin Corp., Membrane Technology and Research, Inc., DIC Corporation, Honeywell International, Inc., Generon, Evonik Industries AG, Atlas Copco AB, АО «Грасис», Toray Industries, Inc. и GMT Membrantechnik GmbH.

На воздуходеление приходится 60% мембранного рынка. За рубежом компаниями-производителями воздуходелительных мембран являются Generon, Parker Hannifin Corp., Evonik Industries AG, UBE Corporation, Biogeneral, Inc. и Air Products and Chemicals, Inc. На территории Российской Федерации также успешно реализовано производство

воздухоразделительных мембранных модулей компанией АО «Грасис» на основе полиимидов и НПО «Гелиймаш» на основе полифенилоксида. В таблице 1 представлены основные воздухоразделительные мембраны.

Таблица1 – Основные воздухоразделительные мембраны

Компания-производитель	Наименование мембраны	Используемый полимер
Generon	Generon	Тетрабромполикарбонат
Parker Hannifin Corp.	Parker	Поли-2,6-диметилфениленоксид
Evonik Industries AG	SEPURAN	Полиимид P84
UBE Corporation	UPILEX	Полиимид BPDA-pp'ODA
Biogeneral, Inc.	Teflon™ AF 2400	Сополимер тетрафторэтилена и перфтордиоксида
Air Products and Chemicals, Inc.	PRIZM	Полисульфон
АО «Грасис»	Мембранные азотные генераторы	Полиимид
НПО «Гелиймаш»	Мембранные воздухоразделительные установки	Поли-2,6-диметилфениленоксид

В секторе газопереработки успешно реализованы мембраны для извлечения кислых компонентов и гелия из природного газа. Крупнейший завод мембранной газоподготовки природного газа в мире относится к месторождению Чакеравала (Малайзия). Мощность мембранного модуля на основе триацетата целлюлозы составляет 36.2 млн м³ в сутки, при этом удается снизить содержание CO₂ с 30% до 8% [1]. В Российской Федерации также успешно реализованы мембранные модули АО «Грасис» на основе полиимидов и полиэфирэфиркетонов. Извлечение гелия из природного газа успешно реализовано на Чаяндинском месторождении, при этом мембранные модули изготовлены из полых волокон на основе полиимида и полиарамида [2].

Разделение водородсодержащих газов также успешно промышленно реализовано за счет мембранных материалов на основе полиимидов, полиамидов и полисульфона. Первая в мире мембрана такого типа была изготовлена из поливинилтриметилсилана в ИНХС РАН, срок службы которой составил более 20 лет на АО «Невинномысский азот» [3].

Перспективными направлениями для расширения рынка мембранных технологий являются разделение олефинов и парафинов, выделение тяжелых компонентов, извлечение углекислого газа из сбросных газов, а также выделение азота из природного газа. Основной проблемой разделения газов предельного и непредельного состава является их высокая схожесть по физико-химическим параметрам, для успешной реализации такой технологии необходима проницаемость по олефинам более

0.1 нм³/(м²·ч·бар) и селективность по олефинам не менее 5. В реализации извлечения углекислого газа из его смеси с азотом необходимы плоскостные модули с минимальным перепадом давления в каналах очищаемого газа (0.1 бар) и пермеата (0,05 бар). За рубежом эксплуатируются такие мембранные модули на основе полиамидов и полиэфиров, блок-сополимеров полиэтиленоксида и полибутилентерефталата, а также поливиниламина. На территории Российской Федерации разработкой таких мембранных модулей занимается ЗАО НТЦ «Владипор» совместно с ООО «МЕТАКС». Мембранная установка для выделения азота из природного газа успешно эксплуатируется в США, мембранный модуль выполнен на основе полисилоксана и представляет собой композиционную мембрану с селективным слоем [4].

Отрасль мембранного газоразделения растет и меняется. С учетом ужесточения требований к сжиганию попутного нефтяного газа, быстрорастущего спроса на сжиженные углеводородные газы и газомоторное топливо на их основе необходима разработка высокоселективных мембранных материалов для разделения углеводородных газов [5-6]. Существенному развитию мембранных технологий способствует получение новых полимерных материалов, изменяя компоненты мембранного материала можно добиться одновременного повышения селективности и проницаемости мембранного модуля. Правильный выбор полимера напрямую влияет на производительность мембранного модуля, его срок полезного использования, а также на показатели газоразделения при рассмотрении конкретных газовых смесей.

В настоящей работе для синтеза мембранной композиции выбран полиуретан. Схематично изображая полиуретановые материалы, можно отметить, что они состоят из мягких и жестких сегментов, что изображено на рисунке 1. Мягкий сегмент состоит из полиола, а жесткий сегмент включает диизоцианат и удлинитель цепи [7].

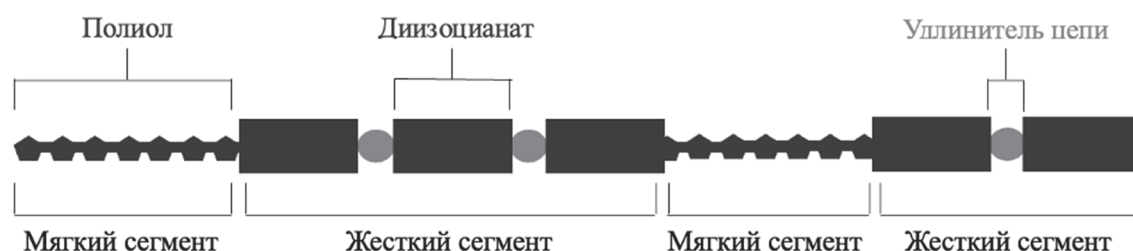


Рисунок 1 – Схематичное изображение структуры полиуретана

В качестве полиола в настоящей работе выбран полиэтиленгликоль, а в роли изоцианата для экспериментальных исследований свойств

мембранных материалов выступали гексаметилендиизоцианат и метилендифенилдиизоцианат. Для синтеза выбран диэтиленгликоль в качестве удлинителя цепи, наличие которого в структуре полиуретановой композиции приводит к большему разделению фаз ввиду более сильной водородной связи с жестким сегментом. В результате синтезированные полиуретановые композиции проявляют более высокие гистерезисные свойства. Для улучшения проницаемости и избирательности мембран возможно использование различных наполнителей [8], в качестве которого в данной работе выбран цеолит ИК-17-1 производства ПАО «Новосибирский завод химконцентратов» с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=36$ с размером пор 0,5-0,6 нм.

Полиуретан синтезирован с помощью двухступенчатого процесса полимеризации в растворе. На первом этапе в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, полиэтиленгликоль реагировал с гексаметилендиизоцианатом/метилендифенилдиизоцианатом в течение 2 часов при температуре 85-90°C в атмосфере N_2 с получением макродиизоцианатного форполимера в растворе N,N-диметилацетамида. Затем проводили удлинение цепи форполимера путем добавления удлинителя цепи диэтиленгликоля при комнатной температуре, при этом молярное соотношение компонентов в полимере было следующим: полиол/диизоцианат/удлинитель цепи = 1:3:2.

Для получения полиуретановых мембран 1 г синтезированного полимера растворяли в 9 г N,N-диметилформамида (10 мас.%) при непрерывном перемешивании при температуре 80°C. После охлаждения до комнатной температуры приготовленный раствор отливали в тефлоновую чашку Петри. Мембраны получали выпариванием растворителя в печи в течение 24 ч при температуре 60°C.

Мембраны, содержащие в своей структуре цеолит, были приготовлены аналогичным образом, за исключением того, что в раствор полимера добавляли частицы цеолита, которые были диспергированы в N,N-диметилформамиде. Стакан, содержащий смесь цеолита и N,N-диметилформамида, погружали в емкость со льдом, а затем подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 мин для разрушения кристаллических агрегатов с получением гомогенизированной смеси. Раствор N,N-диметилформамида с цеолитом и раствор полимера перемешивали при температуре 60°C в течение 2,5 часов.

Исследования мембранных композиций на селективность и проницаемость проводились на установке, представленной на рисунке 2. Данная экспериментальная установка предусматривает вакуумную откачку под мембраной. Модельная смесь углеводородных газов заданного состава готовилась в соответствии с ГОСТ 8.578-2014 [9] путем смешения