

На правах рукописи

Дмитриева Анастасия Алексеевна

**Термодинамические и кинетические закономерности
деоксигенации анизола в сверхкритических условиях**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тверь – 2025

Работа выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент
Степачёва Антонина Анатольевна

**Официальные
оппоненты:**

Козловский Роман Анатольевич
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д.И.
Менделеева», заведующий кафедрой
химической технологии основного
органического и нефтехимического синтеза;

Паренаго Ольга Олеговна

кандидат химических наук,
ФГБУН Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова, и.о. заведующего
лабораторией сверхкритических флюидных
технологий

Ведущая организация

федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита состоится «19» июня 2025 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета 24.2.411.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Советская, д. 58 и в сети Интернет на сайте ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» <https://dissertations.tversu.ru>.

.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Возрастающие потребности в энергии и невозобновляемость ископаемых видов топлива способствуют росту числа исследований в области альтернативных источников энергии. Среди них особо выделяют продукты, полученные из биомассы растений. Биомасса является широко распространенным сырьем, переработка которого позволяет получать жидкие, газообразные и твердые топлива. В частности, такими методами, как быстрый пиролиз и ожижение, биомассу конвертируют в смесь углеводов, кислород- и азотсодержащих соединений, называемых бионефтью.

Согласно различным оценкам свойства бионефти не всегда отвечают требованиям топливных стандартов в виду высокой кислотности, вязкости и плотности, а также большого содержания воды. Также бионефть характеризуется низкой теплотворной способностью и высоким содержанием кислорода. Все это ограничивает прямое использование бионефти в качестве источника энергии. Поэтому внимание ученых сосредоточено на поиске способов повышения качества пиролизной жидкости.

Метоксисоединения бионефти, такие как анизол, гваякол, сирингол и др., являются сырьем для получения ароматических соединений (бензола, толуола, ксилола), имеющих ценность как в качестве присадок к топливу, так и как самостоятельные продукты. Получение углеводов из метоксильных компонентов бионефти осуществляется каталитическими методами, в частности, крекингом и деоксигенацией. Деоксигенация имеет преимущества перед крекингом за счет более низкой температуры реакции, а также снижения вероятности закоксовывания катализатора, что повышает срок его службы и снижает затраты на проведение процесса.

Исследования в области деоксигенации фенольных соединений направлены в основном на исследование путей реакции, а также разработку новых катализаторов процесса с целью увеличения выхода ароматических или циклических углеводов. В последнее время в деоксигенации стали использовать сверхкритические флюиды (СКФ) в качестве растворителей (вода, легкие алканы, CO_2) и доноров водорода (низшие спирты). Несмотря на то, что применение СКФ показывает высокую эффективность в деоксигенации (снижает температуру процесса, сокращает время достижения полной конверсии сырья, препятствует закоксовыванию катализаторов), подобные исследования все еще находятся в начальной стадии.

В связи с этим, изучение термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитической деоксигенации метоксильных соединений в среде сверхкритических флюидов является актуальной задачей как с научной, так и с практической точки зрения.

Степень разработанности темы исследования. Изучение процессов деоксигенации компонентов бионефти проводят с использованием модельных соединений, таких как гваякол, анизол, фенол, вератрол, сирингол и т.д. В качестве катализаторов деоксигенации используют нанесенные каталитические системы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Ru),

оксидов, сульфидов и фосфидов переходных металлов (Ni, Mo, Co, W), а также бифункциональные системы, сочетающие кислотные центры (цеолиты) и металлы с высокой гидрирующей активностью (Pd, Ni, Pt). В последнее время интенсивно исследуется применение нанесенных катализаторов на основе переходных металлов. Для проведения процесса в сверхкритических условиях используют такие растворители, как вода, метанол, этанол, н-гексан, CO₂, пропанол-1 и пропанол-2, бутанол-1. В мировом научном сообществе деоксигенацию метоксисоединений бионефти исследуют группы ученых под руководством профессора Х. Сонга (Канада), профессора Дж. Ванга (Китай), профессора С. Ма (Китай), профессора Р. Лике (Испания), профессора А.Г. Гаюбо (Испания), профессора В. Чарусири (Таиланд), профессора Г. Брема (Нидерланды), профессора А.Д. Дженсена (Дания), профессора В. Кумара (Индия), профессора Дж.-Х. Пака (Корея), профессора Д.Ю. Мурзина (Финляндия) и др. В России процессы деоксигенации изучают группы под руководством А.Л. Максимова (ИНХС РАН), Э.А. Караханова (МГУ), В.А. Яковлева (ИК СО РАН), П.А. Никульшина (АО «ВНИИ НП»), Б.Н. Кузнецова (ФИЦ КНЦ СО РАН).

Целью работы является изучение термодинамических и кинетических закономерностей деоксигенации анизол в сверхкритических условиях в присутствии металлосодержащих композитов, нанесенных на полимерный носитель.

Задачи исследования:

1. Экспериментальное исследование парожидкостного равновесия систем н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол в диапазоне температур 30-300 °С;
2. Синтез и тестирование металлополимерных композитов в деоксигенации анизол в среде сверхкритического растворителя, определение основных путей процесса в присутствии синтезированных каталитических систем и расчет термодинамических параметров основных стадий процесса деоксигенации анизол в сверхкритических условиях;
3. Физико-химическое исследование каталитически активных систем, полученных методом осаждения в субкритической воде и методом пропитки по влагоемкости;
4. Исследование влияния условий проведения процесса деоксигенации анизол в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащего композита на конверсию субстрата и выход продуктов с целью подбора оптимальных условий проведения и определения кинетических параметров процесса;
5. Вывод формально-кинетической модели на основании гипотезы о механизме деоксигенации анизол в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащего композита.

Научная новизна работы. Впервые проведен анализ парожидкостного равновесия в системе н-гексан-пропанол-2-анизол, рассчитаны термодинамические параметры системы в диапазонах температур 30-100, 100-150, 150-230, 230-300 °С. На основании полученных термодинамических

данных определены ограничения по составу реакционной смеси для деоксигенации анизола в сверхкритическом растворителе. Впервые представлены данные по составу каталитически активных композитов на основе палладия, нанесенного на пористый полимер в среде субкритической воды. Показана активность композитов на основе палладия и пористого полимера в деоксигенации анизола в среде комплексного сверхкритического растворителя. Получены данные о влиянии условий проведения деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя на конверсию субстрата и выход продуктов. Определены кинетические параметры деоксигенации анизола в среде комплексного сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащих композитов. Выдвинута гипотеза о механизме и получена формально-кинетическая модель деоксигенации анизола в среде комплексного сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащих композитов.

Теоретическая значимость работы. Результаты исследования вносят вклад в теоретические представления об основных аспектах протекания некаталитического и каталитического процесса деоксигенации бионефти и ее модельных соединений, а также возможности использования сверхкритических флюидов в процессе получения возобновляемых топлив.

Практическая значимость работы. Синтез новых каталитических систем и данные по исследованию процесса деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя можно использовать для дальнейшего улучшения процессов каталитического облагораживания бионефти.

Методология и методы исследования. Изучение парожидкостного равновесия проводилось на основании исследования зависимости давления паровой фазы системы от состава раствора и температуры. Расчет термодинамических параметров парожидкостного равновесия проводился на основании уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Синтез каталитических систем деоксигенации проводился методом осаждения в субкритической воде при температуре 200°C и давлении азота 6 МПа. Физико-химический анализ полученных композитов был осуществлен при помощи следующих методов: метод низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК-спектроскопия диффузного отражения адсорбированного СО. Исследование каталитической активности полученных образцов композитов проводился в процессе деоксигенации анизола с применением системы н-гексан-пропанол-2 в качестве растворителя в диапазоне температур 240-300°C, давлений 0,5-3,0 МПа, концентраций субстрата 0,10-0,51 моль/л. Анализ жидкой фазы осуществлялся методом газовой хроматомасс-спектрометрии.

Положения, выносимые на защиту:

1. На основании экспериментальных данных по исследованию зависимости давления пара в системах н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол при варьировании температуры и состава и последующего расчета термодинамических параметров парожидкостного равновесия в диапазоне температур 30-300 °С отмечено, что для

эффективного перехода реакционной смеси в сверхкритическое состояние содержание н-гексана в реакционной смеси не должно быть выше 23 мол. %, а концентрация анизола не должна превышать 4,5 мол. %.

2. Синтез палладийсодержащих каталитически активных систем методом осаждения в субкритической воде позволяет получать палладий-полимерные композиты с высокой удельной площадью поверхности ($1276 \text{ м}^2/\text{г}$), узким распределением частиц по размеру (средний диаметр частиц – 1,5-2 нм), большей восстанавливаемостью поверхности палладия водородом и более высокой активностью по сравнению с аналогичными по составу системами, полученными методом пропитки по влагоемкости.

3. Проведение процесса деоксигенации анизола в сверхкритических условиях в присутствии 1%Pd/MN-270 при следующих условиях: состав смеси н-гексан-пропанол-2 – 1:2 об.; температура – 260°C ; состав газовой атмосферы – 20 об. % H_2 , 80 об. % N_2 ; начальное давление газа – 1,5 МПа; начальная концентрация анизола – 0,31 моль/л; соотношение анизол-палладий – 9,3 моль/г, обеспечивает селективность к ароматическим углеводородам (бензолу и толуолу) более 94 % при 90 %-ной конверсии субстрата.

4. Процесс деоксигенации анизола в среде комплексного сверхкритического растворителя в присутствии 1%Pd/MN-270 осуществляется путем нескольких последовательных стадий, включающих адсорбцию субстрата, водорода и пропанола-2, дегидрирование пропанола-2, реакции деметилирования, деметоксилирования, трансметилирования, гидрирования на каталитически активных центрах, реадсорбции продуктов указанных реакций и их гидрирования с образованием циклических соединений. Формальные порядки реакции по анизолу и водороду, рассчитанные на основании экспериментальных данных, составляют 1 и 0,5 соответственно. Кажущаяся энергия активации процесса, определенная по аррениусовским зависимостям, составляет 52,6 кДж/моль.

5. Формально-кинетическая модель деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащих композитов включает определенные формальные порядки реакции по анизолу и водороду, конкурентную адсорбцию реагентов и продуктов реакции, последовательный характер образования основных продуктов, и имеет высокую сходимость с экспериментальными данными.

Приведенные положения соответствуют паспорту специальности ВАК 1.4.4 Физическая химия по пунктам 2, 3, 7, 12.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного аналитического оборудования, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами исследования. Результаты работы докладывались на следующих конференциях: XI Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Архангельск, 2020), International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World» (Москва,

2020), XI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Новосибирск, 2021), Пятая школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Красноярск, 2021), XIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Архангельск, 2022), Шестая школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Красноярск, 2022), The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Москва, 2022), Всероссийская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» – XXIX Каргинские чтения (Тверь, 2023), XII научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Тверь, 2023), Всероссийская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» – XXX Каргинские чтения (Тверь, 2024), XV Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем" (Иваново, 2024).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных изданиях, в том числе в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним, – 4, 5 тезисах докладов на конференциях, 1 патенте на изобретение.

Личный вклад соискателя. Автором проведены обзор литературных данных по теме диссертации, синтез каталитических систем методом пропитки по влагоемкости и методом осаждения в условиях субкритической воды; исследование парожидкостного равновесия систем н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол, кинетические исследования деоксигенации анизола. Кроме того, автором работы совместно с научным руководителем выполнены постановка задач, обсуждение результатов термодинамических и кинетических экспериментов, интерпретация данных физико-химического исследования катализаторов и подготовка публикаций.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания методов и методик (гл. 2), изложения результатов исследования и их обсуждения (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (194 наименования). Работа изложена на 161 странице, содержит 37 рисунков, 47 формул и уравнений, и 36 таблиц.

Работа проводилась в рамках проектов РНФ (проект 22-79-10096), УМНИК (Договор 17259ГУ/2022 от 05.04.2022 г).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В **первой главе** обобщены имеющиеся в литературе данные по получению продуктов с высокой добавленной ценностью из биомассы, рассмотрены состав и процессы получения бионефти, методы облагораживания бионефти, охарактеризован процесс деоксигенации бионефти и ее модельных соединений, проанализированы данные по влиянию природы, типа и состава катализаторов на деоксигенацию модельных соединений бионефти, рассмотрены данные по использованию сверхкритических растворителей в деоксигенации фенольных и метоксифенольных соединений.

Во **второй главе** приведены методики исследования парожидкостного равновесия в смесях н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол, методики синтеза каталитически активных композитов путем осаждения соединений металлов на полимерный носитель в среде субкритической воды, а также методики характеристики полученных композитов. Описаны установки для синтеза композитов, проведения экспериментов по изучению парожидкостного равновесия, а также по деоксигенации анизола в сверхкритических условиях в присутствии полученных композитов. Приведены характеристики использованных реактивов, а также методика хроматомасс-спектрометрического анализа реакционной смеси.

В **третьей главе** проведено исследование парожидкостного равновесия в смесях н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол в диапазоне температур 30-270 °С, определены основные термодинамические параметры систем (фактор сжимаемости, энтальпии испарения, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса смешения). Проведен физико-химический анализ композитов, содержащих палладий, нанесенный на сверхсшитый полистирол, методами пропитки по влагоемкости и осаждения в субкритической воде. Приведены данные по тестированию металлосодержащих композитов в деоксигенации анизола в сверхкритических условиях, определены возможные пути протекания процесса, рассчитаны термодинамические параметры (ΔC_p , ΔH_T , ΔS_T , ΔG_T) реакций образования бензола и толуола из анизола. Оценено влияние состава растворителя, температуры, парциального давления водорода и соотношения анизол-палладий на процесс деоксигенации анизола и селективность по ароматическим углеводородам. Определены кинетические параметры деоксигенации анизола в сверхкритических условиях. Приведена гипотеза о механизме и предложена формально-кинетическая модель каталитической деоксигенации анизола в сверхкритических условиях в присутствии смеси н-гексан-пропанол-2 в качестве растворителя.

Исследование парожидкостного равновесия в смесях н-гексан-пропанол-2 и анизол-н-гексан-пропанол-2.

Изучение парожидкостного равновесия в смесях н-гексан-пропанол-2 и анизол-н-гексан-пропанол-2 проводилось в диапазоне температур 30-270 °С путем регистрации давления в реакторе при увеличении температуры. Эксперименты осуществлялись для систем н-гексан-пропанол-2 с различным содержанием н-гексана и для систем анизол-н-гексан-пропанол-2 с

различным содержанием анизола. В работе рассмотрены диапазоны температур 30-100 °С, 100-150 °С (докритическая область), 150-230 °С (субкритическая область) и 230-300 °С (около- и сверхкритическая область). Были получены зависимости давления насыщенного пара смесей от температуры и состава.

На основании полученных зависимостей были рассчитаны коэффициенты сжимаемости, энтальпии испарения, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса смешения, а также термодинамические коэффициенты активности компонентов смеси. Было отмечено увеличение коэффициента сжимаемости с ростом температуры для исследуемых систем, а также резкое возрастание энтальпии смешения, свободной энергии Гиббса и коэффициентов активности компонентов при переходе в сверхкритический диапазон температур. На основании полученных результатов найдены граничные условия по составу реакционной смеси. Отмечено, что для эффективного перехода реакционной смеси в сверхкритическое состояние содержание н-гексана в реакционной смеси не должно быть выше 23 мол. % (объемное соотношение н-гексан-пропанол-2 - 1:2), а концентрация анизола не должна превышать 4,5 мол. %. В Таблице 1 представлены термодинамические параметры для указанного состава реакционной смеси в различных диапазонах температур.

Таблица 1 – Термодинамические параметры реакционной смеси н-гексан-пропанол-2-анизол, содержащей 23 мол. % н-гексана и 4,5 мол. % анизола

№ п/п	Параметр	Диапазон температур, °С			
		30-100	100-150	150-230	230-300
1	Z	0,2	0,4	1,0	1,1
2	$\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/моль	7,5	14,2	26,8	20,2
3	$\Delta H_{\text{см}}$, кДж/моль	-5,3	-6,7	-11,5	61,8
4	$\Delta S_{\text{см}}$, Дж/(моль·К)	-2,0			
5	$\Delta G_{\text{см}}$, кДж/моль	-4,5	-5,8	-10,5	62,8
6	$\gamma_{\text{анизол}}$	5,9	4,8	2,0	47,3
7	$\gamma_{\text{гексан}}$	1,5	1,2	0,5	120,1
8	$\gamma_{\text{ИПС}}$	0,3	0,2	0,1	23,5

Тестирование металлсодержащих композитов в деоксигенации анизола в сверхкритических условиях

Эксперименты по деоксигенации анизола в сверхкритических условиях проводились при следующих условиях: температура 250 °С, начальное давление смеси азот-водород 1,5 МПа, содержание водорода в газовой смеси 20 об. %, концентрация анизола 0,31 моль/л или 2,7 мол. %, соотношение анизол:металл 9,3 моль анизола /г металла-катализатора. В качестве растворителя использовалась смесь н-гексан-пропанол-2 в объемном соотношении 1:2 (23 мол. % н-гексана). В процессе деоксигенации использовались композиты, нанесенные на сверхсшитый полистирол марки MN-270 методом осаждения в субкритической воде (Таблица 2). Для сравнения также были проведены эксперименты по некаталитической

деоксигенации и деоксигенации в присутствии промышленной каталитической системы 2%Pd/C, а также композита, приготовленного методом пропитки (2%Pd/MN-270-проп).

Таблица 2 – Перечень металлосодержащих композитов, синтезированных методом осаждения в субкритической воде

Образец	Содержание металла, мас. %*
1%Pd/MN-270	0,9
2%Pd/MN-270	1,9
3%Pd/MN-270	2,8
4%Pd/MN-270	3,8
5%Pd/MN-270	4,7
2%Ru/MN-270	1,9
5%Co/MN-270	4,8
5%Ni/MN-270	4,9

*Согласно данным элементного анализа

Целевыми продуктами процесса деоксигенации анизола являются ароматические углеводороды (бензол и толуол). Результаты тестирования представлены в Таблице 3. Приведенная скорость процесса (W_p) рассчитывалась при 50%-ной конверсии, конверсия анизола (X) определена на 60-той минуте эксперимента, селективность по бензолу и толуолу (S_B и S_T) определены при 90%-ной конверсии.

Таблица 3 – Активность композитов в деоксигенации анизола в сверхкритических условиях

№ п/п	Образец	W_p^* , мольанизола/гметалла · мин	X^{**} , %	S_B^{***} , %	S_T^{***} , %
1	-	$1 \cdot 10^{-5}$	38,7	86,2	0,0
2	2%Pd/MN-270-проп	0,019	92,9	59,6	27,4
3	2%Pd/C	0,012	80,6	57,0	34,1
4	1%Pd/MN-270	0,049	96,5	61,2	33,4
5	2%Pd/MN-270	0,055	96,8	59,3	33,0
6	3%Pd/MN-270	0,059	100,0	56,0	31,2
7	4%Pd/MN-270	0,066	100,0	55,3	29,3
8	5%Pd/MN-270	0,075	100,0	49,8	29,0
9	2%Ru/MN-270	0,028	96,8	18,6	15,0
10	5%Co/MN-270	0,014	83,9	63,0	16,6
11	5%Ni/MN-270	0,021	98,4	16,2	13,4

Наиболее высокую активность в деоксигенации анизола показали палладийсодержащие композиты, синтезированные методом осаждения в субкритической воде. В присутствии Pd/MN-270 также наблюдалась более высокая селективность процесса по ароматическим углеводородам по сравнению с Ru-, Co- и Ni-содержащими системами. Было отмечено, что увеличение содержания палладия в композитах ведет к увеличению скорости расходования анизола, однако снижает селективность к ароматическим углеводородам за счет их последующего гидрирования с получением циклоалканов. Сравнение результатов, полученных с использованием Pd/MN-270, с аналогичной по составу каталитической системой, синтезированной методом пропитки, а также с коммерческим 2%Pd/C показало, что метод синтеза и используемый носитель оказывают влияние в основном на активность композита, тогда как селективность к целевым продуктам изменяется в меньшей степени.

На основании полученных результатов проведено подробное изучение процесса деоксигенации анизола в присутствии Pd/MN-270. Анализ реакционной смеси показал, что при некаталитическом процессе в составе продуктов обнаружены только бензол и фенол, что указывает на протекание реакций деметоксилирования и деметилирования. При использовании Pd-содержащих композитов основными реакциями являлись деметоксилирование и деоксигенация. Также наблюдалось частичное деметилирование с образованием фенола и гидрирование бензольного кольца, которое приводит к появлению в составе продуктов метоксициклогексана, циклогексанола, циклогексана и метилциклогексана. Накопление продуктов деоксигенации для палладийсодержащих композитов $x\%Pd/MN-270$ представлено на рисунке 1. Анализ газовой фазы показал присутствие метана. При этом его накопление коррелирует с образованием бензола и фенола, что указывает на протекание процессов гидрогенолиза С-О связей в анизоле. Кроме того, в реакционной смеси обнаружен ацетон, образующийся в результате дегидрирования пропанола-2, используемого в качестве растворителя. Это позволяет предположить вовлечение растворителя в процесс деоксигенации анизола.

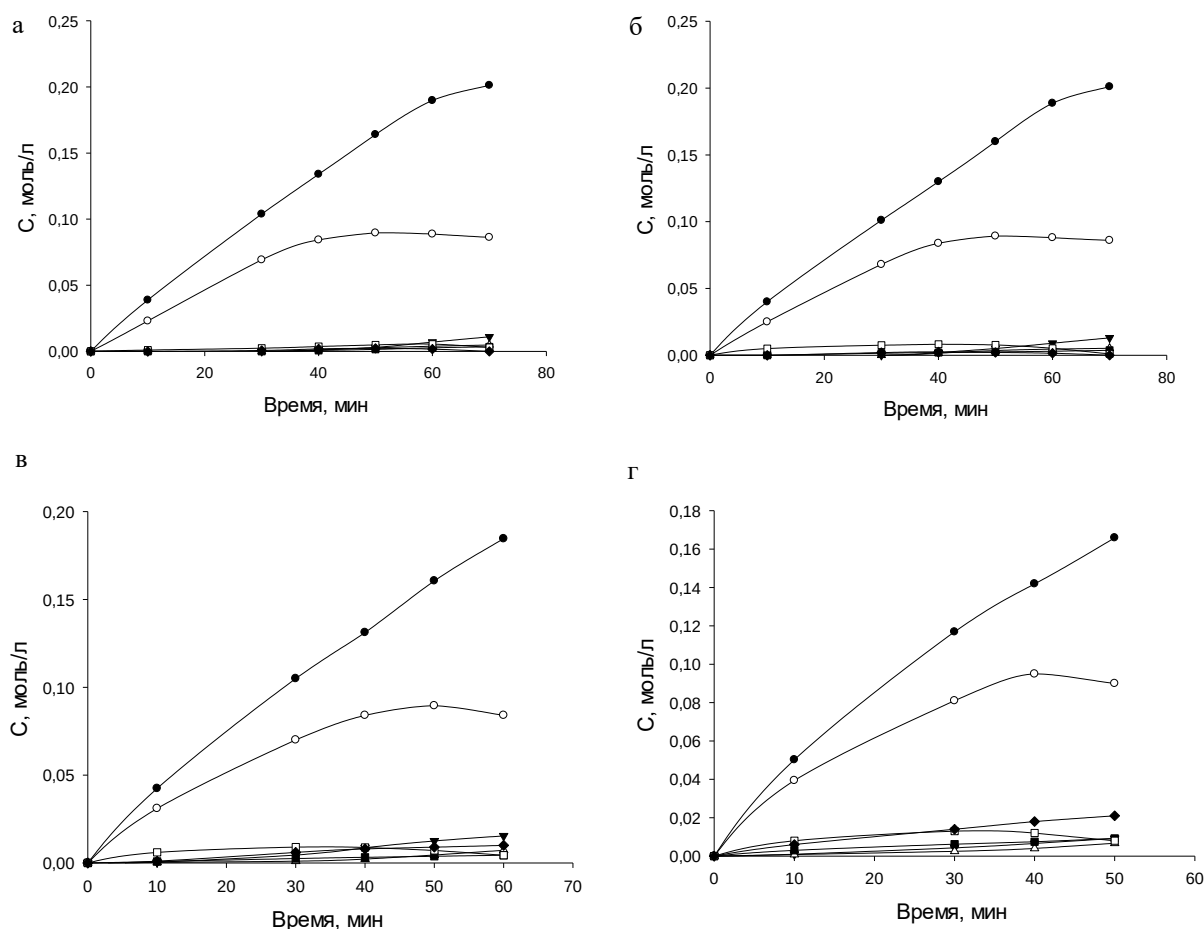


Рисунок 1 – Кривые накопления продуктов деоксигенации во времени в присутствии композитов с разным содержанием палладия: (а) 1%Pd/MN-270; (б) 1%Pd/MN-270; (в) 3%Pd/MN-270; (г) 5%Pd/MN-270

● — бензол; -○- — толуол; ▼ — циклогексан; -Δ- — метилциклогексан; ■ — циклогексанол; -□- — фенол; ◆ — метоксициклогексан

Исследование палладийсодержащих композитов, синтезированных методами осаждения в субкритической воде и пропитки по влагоемкости.

Композиты, содержащие палладий, нанесенный на сверхсшитый полистирол методом пропитки по влагоемкости и осаждением в субкритической воде, были проанализированы методами низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО. Для характеристики были выбраны каталитические системы с одинаковым содержанием палладия 2%Pd/MN-270 и 2%Pd/MN-270-проп с целью изучения влияния метода синтеза на формирование активной фазы. Необходимо отметить, что для выбранного при тестировании 1%Pd/MN-270 результаты характеристики были сходны с результатами, полученными для 2%Pd/MN-270.

Полученные композиты представляют собой микро-мезопористые материалы с высокой удельной площадью поверхности. При этом удельная площадь поверхности системы, полученной методом осаждения в субкритической воде, оказалась выше, чем для аналогичного по составу композита, полученного методом пропитки по влагоемкости (Таблица 4). Для 2%Pd/MN-270 наблюдается резкое снижение удельной площади поверхности микропор, что согласуется с увеличением содержания пор с размером 10-20 нм. Для композита 2%Pd/MN-270-проп, отмечено значительно меньшее снижение удельной площади поверхности микропор, что указывает на образование палладийсодержащих частиц преимущественно в мезопорах.

Таблица 4 – Результаты характеристики палладийсодержащих композитов

Образец	V _{пор} , см ³ /г	S _{БЭТ} , м ² /г	S _{микропор} *, м ² /г	Содержание Pd, мас. %**	D _{Pd} , нм	Соединение Pd
MN-270	0,89	1373	1121	-	-	-
2%Pd/MN-270	0,84	1164	645**	1,9	1,9 ± 0,1	Pd(0) : PdO 6,5 : 1
2%Pd/MN-270- проп	0,68	705	630**	1,4	5,0 ± 0,1	Pd(0), PdO, PdO ₂ , PdO/Pd 2,7:1:3,8:9,5

* определена по модели t-график

** согласно данным элементного анализа

Сравнение морфологии и размеров палладийсодержащих частиц проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии. Для композита, полученного методом пропитки по влагоемкости, отмечено неравномерное распределение Pd-содержащих частиц по размерам и образование достаточно крупных (до 15 нм) агрегатов. Система, синтезированная осаждением в субкритической воде, характеризуется равномерным распределением частиц палладийсодержащей фазы с размером 1,5-2 нм (Рисунок 2, Таблица 4).

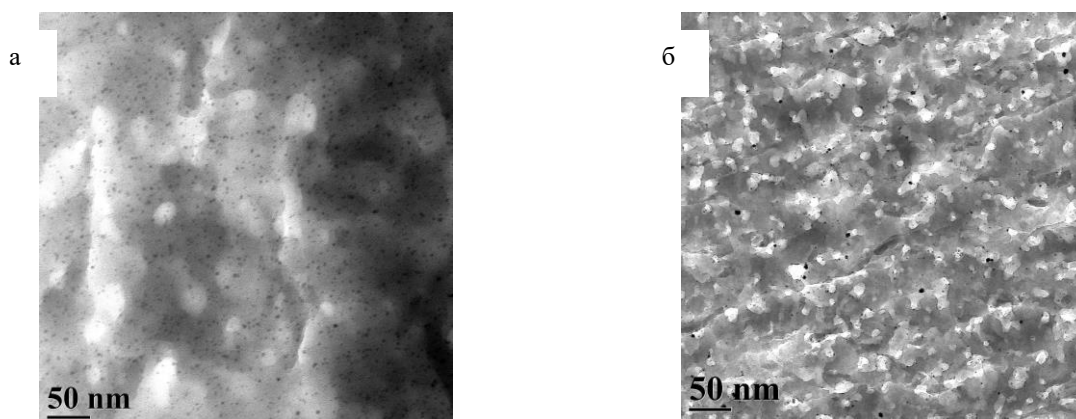


Рисунок 2 – Микрофотографии высокого разрешения образцов (а) 2%Pd/MN-270 и (б) 2%Pd/MN-270-проп

Состав поверхности и состояние палладия на поверхности для синтезированных композитов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Поверхность образцов содержит углерод, кислород, палладий и в следовых количествах – хлор, азот и кремний. Было отмечено снижение последних элементов-контаминантов при получении композитов в среде субкритической воды, что указывает на их вымывание в процессе синтеза. Содержание палладия на поверхности указывает, что для системы, полученной методом пропитки по влагоемкости, палладий в большей степени концентрируется на поверхности полимерного носителя (12,2 мас. %). При синтезе композита в субкритической воде металл концентрируется как на поверхности (7,7 мас. %), так и в порах носителя. После восстановления в токе водорода на поверхности композитов содержатся как окисленная, так и восстановленная формы палладия. Для образца 2%Pd/MN-270 содержание восстановленной формы Pd(0) гораздо выше, чем для образца 2%Pd/MN-270-проп (Таблица 4). Это связано с тем, что синтез в субкритической воде формирует частицы палладийсодержащей фазы с меньшим размером, чем при пропитке, что приводит к более легкому восстановлению металла.

Для изучения строения активных центров композитов был проведен анализ методом ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО (Рисунок 3). В спектрах палладийсодержащих композитов наблюдается две полосы поглощения СО при 2064 см^{-1} и при 1934 см^{-1} . Первая полоса поглощения принадлежит валентным колебаниям молекул СО, адсорбированным в линейной форме на Pd(0). Вторая принадлежит мостиковой форме адсорбции СО на двух соседних атомах металлического палладия.

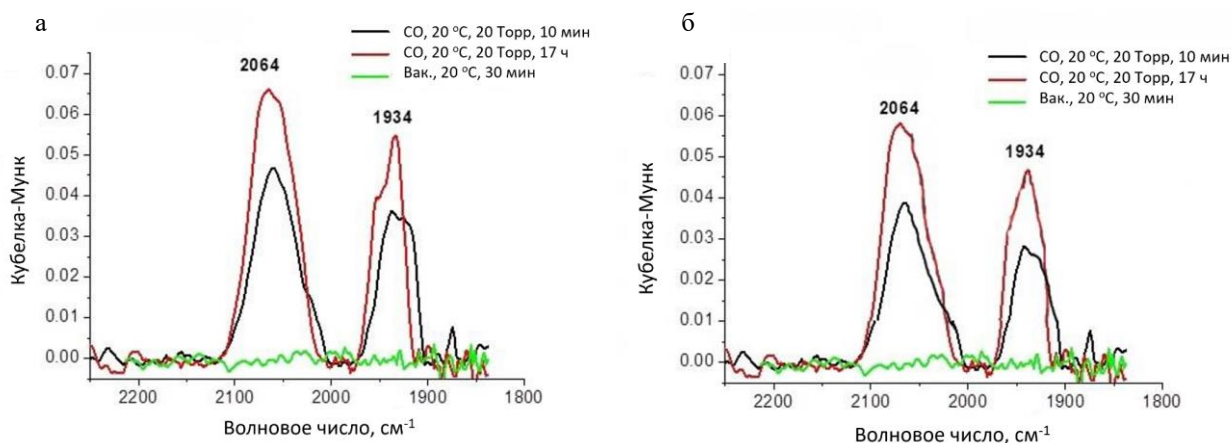


Рисунок 3 – ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО для палладийсодержащих композитов: а) 2%Pd/MN-270, б) 2%Pd/MN-270-проп

Расчет термодинамических параметров реакций образования бензола и толуола в диапазоне температур 240-300 °С.

Основываясь на составе продуктов деоксигенации анизола, основными путями процесса являются следующие реакции: (1) деметоксилирование субстрата с получением бензола; (2) трансметилирование анизола с последующей деоксигенацией с образованием толуола; (3) деметилирование субстрата с получением фенола; (4) гидрирование гидроксильной группы (деоксигенация) фенола с получением бензола; (5) гидрирование ароматического кольца бензола; (6) гидрирование ароматического кольца толуола; (7) гидрирование ароматического кольца фенола; (8) гидрирование ароматического кольца субстрата с получением метоксициклогексана. Для первых двух реакций были рассчитаны термодинамические параметры (ΔC_p , ΔH_T , ΔS_T , ΔG_T). Средние значения полученных величин для диапазона температур 240-300 °С представлены в таблице 5.

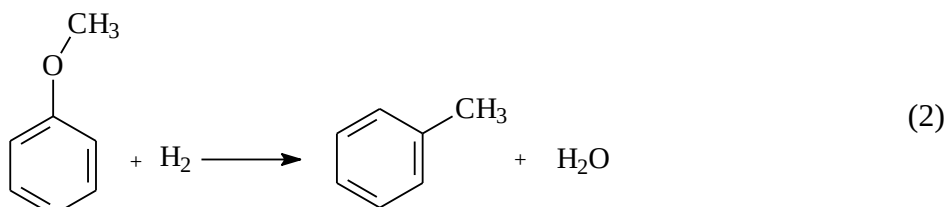
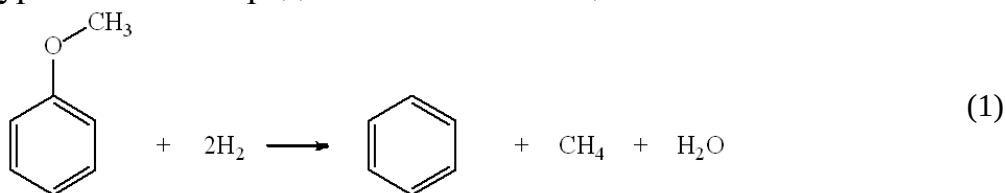


Таблица 5 – Средние термодинамические величины реакций получения бензола и толуола в диапазоне температур 240-300 °С

Реакция	ΔC_p , Дж/(моль·К)	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
Образование бензола	-8,17	-165,23	34,09	-183,74
Образование толуола	3,85	-119,93	37,40	-140,00

Отмечено, что рост температуры приводит к снижению ΔC_p для обеих реакций, при этом значения теплового эффекта образования бензола снижаются с ростом температуры, а для реакции образования толуола – увеличиваются, что согласуется со знаком изменения теплоемкости. Рост температуры также приводит к снижению изменения энтропии и изменения энергии Гиббса для указанных реакций. ΔG для образования бензола оказалось гораздо ниже, чем ΔG для образования толуола. Последнее указывает на то, что процесс образования бензола из анизола более энергетически выгоден.

Влияние условий процесса на деоксигенацию анизола и определение кинетических параметров.

Оценка влияния условий проведения каталитической деоксигенации анизола осуществлялась на основании приведенной скорости расходования анизола при 50% конверсии, а также по селективности к ароматическим углеводородам (бензолу и толуолу). Эксперименты проводились в присутствии палладийсодержащего композита, синтезированного в субкритической воде 1%Pd/MN-270, который показал более высокую селективность к ароматическим углеводородам в процессе деоксигенации. Проведено исследование влияния состава растворителя, температуры, начального давления, содержания водорода в смеси азот-водород, начальной концентрации анизола на процесс деоксигенации. Результаты исследований представлены в таблице 6.

При использовании чистого н-гексана процесс деоксигенации протекает медленнее, хотя селективность к бензолу оказалась высокой. Увеличение содержания пропанола-2 приводит к увеличению скорости конверсии анизола, что может объясняться вовлечением растворителя в процесс. При этом селективность к ароматическим углеводородам снижается за счет протекания реакций гидрирования бензольного кольца. Увеличение температуры и парциального давления водорода приводит к росту скорости расходования анизола и снижению селективности к бензолу и толуолу. На основании полученных результатов подобраны оптимальные условия проведения процесса деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащего композита 1%Pd/MN-270: состав смеси н-гексан-пропанол-2 – 1:2 об.; температура – 260 °С; состав газовой атмосферы – 20 об. % H_2 , 80 об. % N_2 ; начальное давление газа – 1,5 МПа; начальная концентрация анизола – 0,31 моль/л; соотношение анизол-палладий – 9,3 моль/г.

Исследование влияния условий на деоксигенацию анизола позволило определить основные кинетические параметры процесса. Общая энергия активации расходования анизола составила 52,6 кДж/моль, при этом энергия активации для образования бензола оказалась равна 52,1 кДж/моль, для образования толуола – 52,6 кДж/моль. Частные порядки процесса по анизолу и водороду составили 1 и 0,5 соответственно.

Таблица 6 – Влияние условий на процесс деоксигенации анизола

Параметр	W_p^* , мольанизола/гметалла·мин	X^{**} , %	S_B^{***} , %	S_T^{***} , %
Соотношение н-гексан:пропанол-2, об. ($t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{нач}} = 1,5\text{ МПа}$, содержание водорода в газовой смеси 20 об. %, $C_{\text{анизол}} = 0,31\text{ моль/л}$, соотношение анизол:металл 9,3 моль анизола /г металла-катализатора)				
1:0	0,008	41,9	93,2	4,3
2:1	0,013	76,8	91,7	4,2
1:1	0,021	92,9	91,8	4,1
1:2	0,049	96,5	61,2	33,4
0:1	0,051	100,0	50,6	28,4
Температура, $^{\circ}\text{C}$ (соотношение н-гексан-пропанол-2 1:2 об., $P_{\text{нач}} = 1,5\text{ МПа}$, содержание водорода в газовой смеси 20 об. %, $C_{\text{анизол}} = 0,31\text{ моль/л}$, соотношение анизол:металл 9,3 моль анизола /г металла-катализатора)				
240	0,041	89,7	60,4	29,1
250	0,049	96,5	61,2	33,4
260	0,057	99,5	62,9	31,6
270	0,069	100,0	60,4	32,2
280	0,088	100,0	58,7	30,4
290	0,115	100,0	51,6	28,8
300	0,151	100,0	47,3	23,5
Давление, МПа (соотношение н-гексан-пропанол-2 1:2 об., $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержание водорода в газовой смеси 20 об. %, $C_{\text{анизол}} = 0,31\text{ моль/л}$, соотношение анизол:металл 9,3 моль анизола /г металла-катализатора)				
0,5	0,032	92,6	69,2	28,2
1,0	0,046	97,1	65,7	30,1
1,5	0,057	99,5	62,9	31,6
2,0	0,067	100,0	59,4	31,2
2,5	0,075	100,0	56,5	30,7
3,0	0,082	100,0	54,4	28,8
Концентрация водорода, об. % (соотношение н-гексан-пропанол-2 1:2 об., $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{нач}} = 1,5\text{ МПа}$, $C_{\text{анизол}} = 0,31\text{ моль/л}$, соотношение анизол:металл 9,3 моль анизола /г металла-катализатора)				
0	0,011	86,8	87,7	6,7
20	0,057	99,5	62,9	31,6
40	0,082	100,0	54,4	28,8
60	0,103	100,0	28,3	11,6
80	0,120	100,0	27,9	10,3
100	0,134	100,0	16,5	7,3
Соотношение анизол-металл, моль/г (соотношение н-гексан-пропанол-2 1:2 об., $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{нач}} = 1,5\text{ МПа}$, содержание водорода в газовой смеси 20 об. %)				
3,1	0,020	100,0	51,9	21,2
6,2	0,043	100,0	55,7	26,4
9,3	0,057	99,5	62,9	31,6
15,5	0,102	90,2	63,2	32,3

Формально-кинетическое описание процесса деоксигенации анизола.

Экспериментальные данные, полученные при выполнении исследования, позволили предположить механизм деоксигенации анизола на поверхности палладийсодержащих композитов в сверхкритических условиях, который включает следующие стадии:

- 1) адсорбция анизола на активных центрах каталитической палладийсодержащей системы;
- 2) адсорбция пропанола-2 на активных центрах каталитической палладийсодержащей системы;
- 3) дегидрирование пропанола-2 с образованием атомарного водорода и его последующим трансфером к субстрату;
- 4) диссоциативная адсорбция водорода на активных центрах композита;
- 5) превращение анизола на активных центрах композита: адсорбированный анизол может подвергаться деметоксилированию, деметилированию, трансметилированию, деоксигенации, гидрированию;
- 6) повторная адсорбция продуктов на активных центрах композита;
- 7) гидрирование продуктов превращения анизола.

На основании вынесенных положений и путей процесса деоксигенации были выведены следующие кинетические уравнения процесса (3-10):

$$-\frac{d[\text{Ан}]}{d\tau} = \frac{(k_2 + k_5 + k_4 + k_5) \cdot K_3[\text{Ан}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{Б}]}{d\tau} = \frac{k_2 \cdot K_3[\text{Ан}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} - \frac{k_6 \cdot K_4[\text{Б}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{Т}]}{d\tau} = \frac{k_4 \cdot K_3[\text{Ан}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} - \frac{k_7 \cdot K_5[\text{Т}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{Ф}]}{d\tau} = \frac{k_3 \cdot K_3[\text{Ан}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} - \frac{k_8 \cdot K_6[\text{Ф}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{ЦГ}]}{d\tau} = \frac{k_6 \cdot K_4[\text{Б}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} + \frac{k_9 \cdot K_7[\text{МеОЦГ}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{МеОЦГ}]}{d\tau} = \frac{k_7 \cdot K_5[\text{Т}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{ЦГол}]}{d\tau} = \frac{k_8 \cdot K_6[\text{Ф}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{MeOЦГ}]}{d\tau} = \frac{k_5 \cdot K_3[\text{Ан}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{MeOЦГ}]} - \frac{k_9 \cdot K_7[\text{MeOЦГ}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\text{Ф}] + K_7[\text{MeOЦГ}]} \quad (10),$$

где М – центры адсорбции участников реакции; K_i – константа адсорбции субстратов; k_i – константы скорости элементарных стадий; ИПС – пропанол-2; Ац – ацетон; Ан – анизол; Б – бензол; Ф – фенол; Т – толуол; MeOH – метанол; MeOЦГ – метоксициклогексан; ЦГ – циклогексан; MeЦГ – метилциклогексан; ЦГол – циклогексанол

Расчетные кривые, построенные на основании полученных уравнений, имеют высокую сходимость с экспериментальными точками, что говорит о верном выборе формально-кинетических моделей (Рисунок 4).

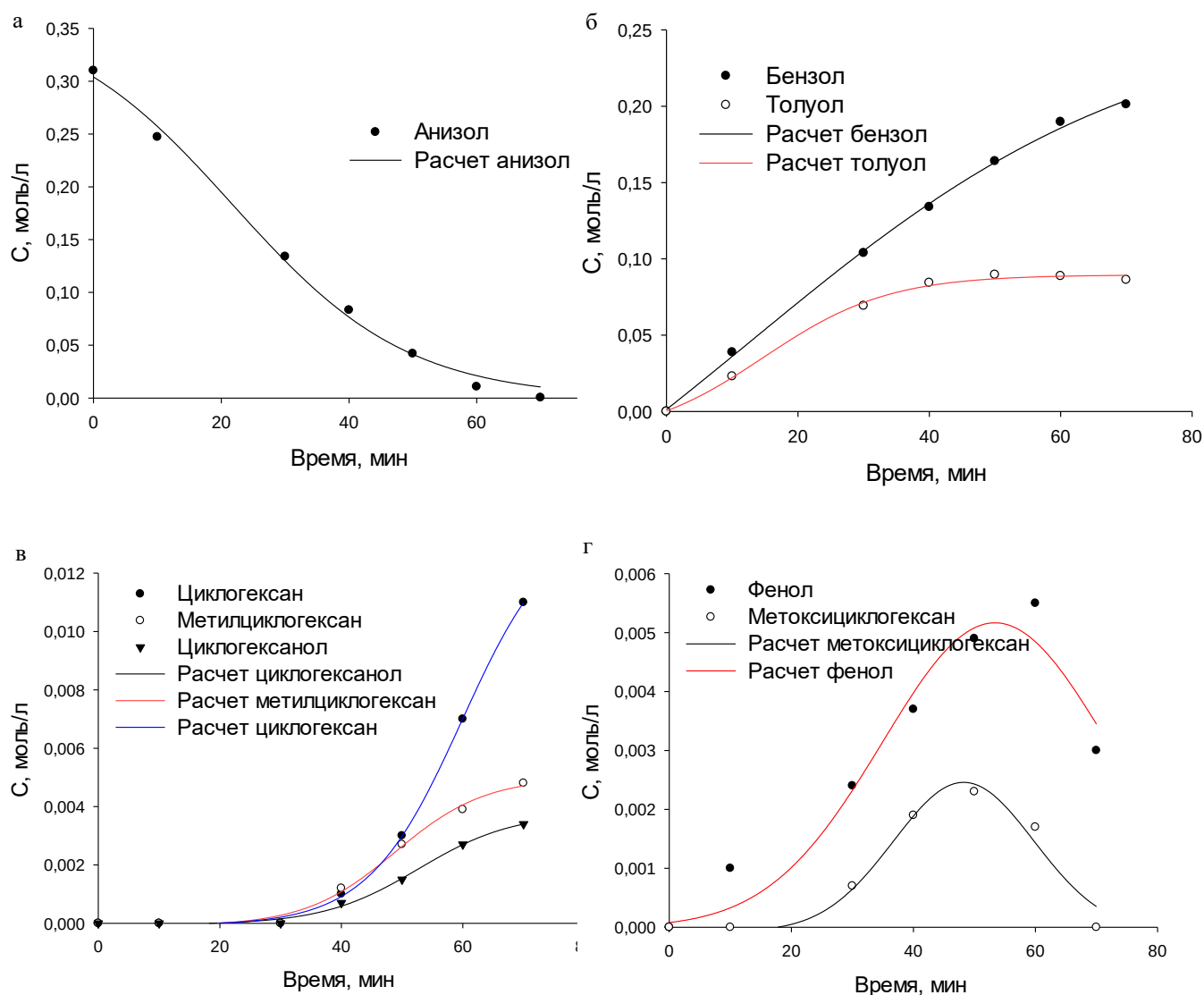


Рисунок 4 – Экспериментальные точки и расчетные кривые деоксигенации анизола: а) анизол, б) бензол и толуол, в) циклогексан, метилциклогексан и циклогексанол, г) фенол и метоксициклогексан

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно поставленной цели данной работы проведено исследование термодинамических и кинетических закономерностей каталитической деоксигенации анизол в сверхкритических условиях.

По результатам работы сделаны следующие **выводы**:

1. На основании экспериментальных данных парожидкостного равновесия систем н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол и расчета основных термодинамических параметров систем (коэффициент сжимаемости, энтальпии испарения и смешения, энтропия и энергия Гиббса смешения, термодинамические коэффициенты активности) в диапазонах температур 30-100, 100-150, 150-230, 230-270 °С в зависимости от состава найдено, что для эффективного перехода реакционной системы в сверхкритическое состояние соотношение н-гексан-пропанол-2 не должно превышать 1:2 по объему, а содержание анизол не должно превышать 4,5 мол. %.

2. Наибольшую активность в деоксигенации анизол в сверхкритических условиях проявляют палладийсодержащие системы, синтезированные методом осаждения в среде субкритической воды. В присутствии 1%Pd/MN-270 конверсия анизол на 60-й минуте достигала 96,5%, а селективность к ароматическим углеводородам при 90% конверсии составила 94,6%. На основании данных по составу продуктов найдено, что процесс деоксигенации включает реакции деметоксилирования, деметилирования, трансметилирования, гидрирования ароматического кольца субстрата и продуктов деоксигенации.

Для целевых путей процесса (образование бензола и толуола) рассчитаны основные термодинамические величины (ΔC_p , ΔH_T , ΔS_T , ΔG_T). Отмечено, что среднее значение ΔG_T реакции образования бензола в диапазоне температур 240-300 °С составило -183,7 кДж/моль, ΔG_T реакции образования толуола – -140,2 кДж/моль. Найденные значения изменения энергии Гиббса согласуются с экспериментальными значениями селективности по бензолу и толуолу.

3. Синтез композитов методом осаждения в субкритической воде позволяет получать палладий-полимерные системы с высокой удельной площадью поверхности (1276 м²/г), узким распределением частиц по размеру (средний диаметр частиц – 1,5-2 нм). Палладий в восстановленных системах представлен в основном в форме Pd(0) и PdO в соотношении 6,5:1.

4. Оптимальные условия проведения процесса деоксигенации анизол в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащего композита 1%Pd/MN-270: состав смеси н-гексан-пропанол-2 – 1:2 об.; температура – 260 °С; состав газовой атмосферы – 20 об. % H₂, 80 об. % N₂; начальное давление газа – 1,5 МПа; начальная концентрация анизол – 0,31 моль/л; соотношение анизол-палладий – 9,3 моль/г. При выбранных условиях приведенная скорость расходования анизол при 50%-ной конверсии равна 0,0057 моль анизол/(г палладия · мин), конверсия анизол на 60-й минуте

достигает 99,5 %, селективность по бензолу при 90%-ной конверсии – 62,9%, селективность по толуолу при 90%-ной конверсии – 31,6%.

5. Процесс деоксигенации анизол в среде сверхкритического растворителя в присутствии 1%Pd/MN-270 протекает через стадии деметоксилирования, деметилирования, трансметилирования и деоксигенации, с последующим гидрированием образующихся продуктов. Пропанол-2 частично подвергается дегидрированию и служит донором атомарного водорода для деоксигенации анизол. Кажущаяся энергия активации, определенная по аррениусовским зависимостям, составляет 52,6 кДж/моль, формальные частные порядки процесса по анизолу и водороду составляют 1 и 0,5 соответственно. Полученные на основании предложенного механизма уравнения скорости расходования анизол и образования основных продуктов реакции, с высокой схожимостью описывают экспериментальные кривые «концентрация-время».

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с исследованием деоксигенации других модельных соединений бионефти, а также изучением деоксигенации бионефти, полученной методом быстрого пиролиза биомассы.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Работы в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним:

1. **Дмитриева А.А.** Каталитическая конверсия био-нефти в ароматические соединения в среде сверхкритического пропанола-2 / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.А. Монжаренко, Ю.Ю.Косивцов, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15, № 3. – С. 21-26. [Dmitrieva A.A. Catalytic Conversion of Bio-Oil into Aromatic Compounds in Supercritical Propanol-2 / A.A. Dmitrieva, V.G. Matveeva, A.A. Stepacheva, M.A. Monzharenko, Y.Y. Kosivtsov, A.I. Sidorov, M.G. Sulman // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – Vol. 15, No. 7. – P. 1103-1106].

2. **Дмитриева А.А.** Функционализация поверхности сверхсшитого полистирола для создания катализаторов / А.А. Дмитриева, Е.О. Щипанская, А.А. Степачева, М.А. Монжаренко, М.Е. Маркова, М.Г. Сульман. В.Г. Матвеева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2021. – № 3(45). – С. 49-57.

3. **Дмитриева А.А.** Влияние условий на процесс деоксигенации анизол в сверхкритическом гексане в присутствии палладиевого катализатора / А.А. Дмитриева, С.Д. Емельянова, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т. 17, № 3. – С. 51-59. [Dmitrieva A.A. Effect of Conditions on Anisole Deoxygenation in Supercritical n-Hexane in the Presence of a Palladium Catalyst / A.A. Dmitrieva, S.D. Emelyanova, A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, M.G. Sulman // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2023. – Vol. 17, No. 7. – P. 1453-1457].

4. Соколов И.В. Фазовые равновесия в системе гексан-изопропанол в до-, суб-, около- и сверхкритической области / И.В. Соколов, **А.А. Дмитриева**,

А.А. Степачева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2024. – № 4(58). – С. 35-41.

Патенты:

5. Патент № 2823286 С1 Российская Федерация, МПК С07С 1/20, С07С 7/184, С07С 15/04, С07С 15/06. Способ получения бензола и толуола каталитической деоксигенацией органической фракции жидких продуктов пиролиза растительной биомассы: № 2023132423 : заявл. 08.12.2023: опубл. 22.07.2024 / **А.А. Дмитриева**, А.А. Степачёва, Б.Б. Тихонов, М.Е. Маркова, В.С. Носаева, С.Д. Емельянова, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет».

Публикации в других изданиях

6. **Дмитриева А.А.** Сверхкритический подход к деоксигенированию био-нефти / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: материалы XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых, Архангельск, 29.06.– 01.07.2020 года. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2020. – С. 45-49.

7. **Дмитриева А.А.** Облагораживание жидких продуктов пиролиза в присутствии катализаторов на полимерном носителе / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы: Тезисы докладов Пятой школы молодых ученых, Красноярск, 29 сентября – 02 октября 2021 года. – Красноярск: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2021. – С. 24-25.

8. **Дмитриева А.А.** Конверсия био-нефти, полученной из древесных отходов, в среде сверхкритического растворителя / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем: Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина, Архангельск, 27–30 июня 2022 года. – Архангельск: Издательский центр САФУ, 2022. – С. 44-48.

9. **Дмитриева А.А.** Определение кинетических параметров деоксигенирования анизол в сверхкритических условиях / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева // Химическая термодинамика и кинетика: Сборник научных трудов XIII Международной научной конференции, г.Великий Новгород, 15–19 мая 2023 года. – Великий Новгород: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, 2023. – С. 98-100.

10. **Дмитриева А.А.** Дезоксигенация смеси фенольных соединений в сверхкритическом пропанол-2 / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации: XII Научно-практическая конференция с международным участием: тезисы докладов, Тверь, 03–08 июля 2023 года. – Тверь: Без издательства, 2023. – С. 360-363.

Подписано в печать 18.04.2025. Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$.
Усл. печ. л. 1,4. Тираж 100 экз. Заказ № 65.
Издательство Тверского государственного университета.
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел.: (4822) 35-60-63.

