

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ПИРРОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ И ВОДОКИСЛОРОДНОМ ФЛЮИДЕ

**О.Н. Федяева** — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0000-0003-3088-5404. Эл. почта: fedyaeva@itp.nsc.ru (*для переписки*)

**А.А. Востриков** — Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия. ORCID: 0000-0001-6177-4876. Эл. почта: vostrikov@itp.nsc.ru

©2022 г. Поступила в редакцию 10.03.2022. Прошла рецензирование 25.03.2022.  
Принята к публикации 25.03.2022.

Исследовано превращение пиррола в сверхкритической воде и водокислородном флюиде в проточном режиме (673—823 К, 25 МПа, коэффициент избытка кислорода  $\leq 2,46$ , время пребывания 18—148 с). Установлено, что в отсутствие  $O_2$  увеличение температуры приводит к возрастанию степени превращения пиррола и выхода газообразных продуктов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  и  $CO_2$ ). При окислении пиррола в водокислородном флюиде коэффициент избытка кислорода оказывает большее влияние на степень удаления органического углерода, чем температура. Продукты, полученные при 723 и 773 К, содержат твердое вещество, ИК-спектр которого соответствует полипирролу. В целом, окисление пиррола в водокислородном флюиде протекает по механизму параллельных и последовательных реакций, включающих образование и окисление продуктов раскрытия цикла, а также образование и окисление продуктов полимеризации пиррола.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** пиррол, сверхкритическая вода, пиролиз, окисление, полимеризация.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие интенсивно развивается новое направление в энергетике [1, 2], основанное на сжигании топлив и отходов непосредственно в теплоносителе — плотном водяном паре и сверхкритической воде (СКВ):  $T > 647$  К,  $P > 22,1$  МПа). По сравнению с традиционными способами, сжигание топлива в теплоносителе имеет преимущества [3], основные из которых: использование замкнутых реакционных систем, предотвращающих эмиссию токсичных веществ в атмосферу; минимизация тепловых потерь; возможность ожижения, сепарации и консервации  $CO_2$  в жидком виде. Поскольку ископаемые топлива и биомасса содержат связанный азот, локализованный преимущественно в пиррольных и пиридиновых структурных фрагментах, а при пиролизе и парциальном окислении в СКВ в составе продуктов присутствуют пиррол, пиридин и их алкильные производные [4—6], то изучение особенностей окисления этих соединений представляет не только научный, но и практический интерес. Окисление пиррола и пиридина в плотном водяном паре (равномерный нагрев автоклава до  $T \leq 823$  К) исследовано нами ранее [7, 8]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и направлена на выяснение особенностей превращения пиррола в СКВ и СКВ/ $O_2$ -флюиде в проточном режиме.

В инертной атмосфере пиррол обладает термической стабильностью вплоть до 1123 К [9]. Согласно [10], конверсия пиррола в СКВ при 523 К в течение пяти дней не превышает 0,8 %. Повышение температуры до 733 К (автоклав, время реакции 7 мин) приводит к увеличению конверсии пиррола в СКВ до 1,9 % с образованием 2-метилпиррола, 2,5-диметилпиррола и индола [11]. При увеличении времени реакции до 60 мин конверсия пиррола в СКВ при 733 К повышается до 6,7 %; в продуктах преобладают метилпроизводные пиррола [11]. При изучении автоклавной СКВ-конверсии пиррола (698—748 К, 30—40 МПа, время реакции 5—240 мин) установлено [12], что степень его превращения варьируется от 50,4 до 81,1 % в зависимости от температуры, времени реакции и давления. В составе продуктов зарегистрированы как низкомолекулярные соединения, так и олигомеры пиррола. С помощью MALDITOF-спектрометрии показано, что средняя молекулярная масса продуктов олигомеризации пиррола изменяется от 130 до 440 г/моль. Отметим, что образование олигомеров пиррола в присутствии кислот зарегистрировано также в работах [10, 11].

Несмотря на большое количество работ, посвященных окислению различных типов N-содержащих соединений [13—18], данные по окислению пиррола в СКВ/O<sub>2</sub>-флюиде отсутствуют. При изучении окисления пиридина в СКВ/O<sub>2</sub>-флюиде (699—798 К, 27,6 МПа, время пребывания 2,1—10,7 с) в проточном реакторе установлено [13], что процесс протекает через образование сначала аминов, а затем аммиака в качестве интермедиатов. В исследованном диапазоне концентрации реагентов (молярное отношение  $C_{O_2}/C_{Py} \leq 2,64$ ) зависимость скорости окисления пиридина от концентрации O<sub>2</sub> не выявлена [13]. Однако результаты изучения окисления пиридина в суб- и сверхкритической воде с помощью автоклава (623—823 К, 24 МПа, время реакции 0,5—6,0 мин, избыток H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от 0 до 5 от стехиометрического количества) показывают [14], что при 723 К скорость удаления органического углерода возрастает примерно в 8 раз при увеличении коэффициента избытка окислителя от 0 до 3 и слабо изменяется с ростом этой величины от 3 до 5. При повышении температуры от 623 до 823 К скорость удаления органического углерода увеличивается в 2,8 раза [14]. В работе [16] с помощью трубчатого реактора изучено окисление 44-х N-содержащих соединений в суб- и сверхкритической воде (623—823 К, 24 МПа, время реакции 3 мин, избыток H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300 % от стехиометрического количества) и установлено, что доля азота, перешедшего в N<sub>2</sub>, изменяется от 55 до 94 %; наряду с N<sub>2</sub> в продуктах зарегистрированы нитрат-ионы и аммиак. Из результатов окисления пиррола в водяном паре (плотности пиррола, водяного пара и кислорода соответственно равны 0,15, 0,89—1,64 и 0,61—0,91 моль/дм<sup>3</sup>) следует [7], что процесс протекает по механизмам газозафазных и гетерогенных реакций. Вклад последних увеличивается как при уменьшении плотности водяного пара, так и при накоплении в реакционном объеме продуктов коррозии (Fe<sub>2,66</sub>O<sub>4</sub>, FeO, CrFeO<sub>3</sub>, CuO и Cu<sub>2</sub>O). В газовых продуктах окисления зарегистрированы NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O, соотношение между которыми зависит от содержания O<sub>2</sub> в реакционной смеси [7].

Цель настоящей работы — изучение зависимости превращения пиррола в СКВ и водокислородном флюиде от температуры, содержания кислорода в реакционной смеси и времени пребывания реагентов в проточном реакторе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты с использованием пиррола (99 %, ACROS Organics), кислорода (99,95 об. %) и дистиллированной воды проведены в горизонтально расположенном трубчатом реакторе (внутренний диаметр  $d_{in} = 12$  мм, длина  $l = 810$  мм), вдоль оси которого установлен центрированный стержень (внешний диаметр  $d_{ex} = 10$  мм,  $l = 807$  мм). Реактор и конструкционные элементы изготовлены из нержавеющей стали 12X18Н10Т. Реактор (1) размещали в печи (3), нагрев которой осуществляли омическими нагревателями и регулировали с помощью многоканального термопрограмматора и двух хромель-алюмелевых термопар  $T_2$  и  $T_4$  (рис. 1, см. цв. вкладку). Дополнительно температуру стенки реактора и смесителя (4) измеряли термопарами  $T_1$ ,  $T_3$ ,  $T_5$  и  $T_6$  соответственно. Водный раствор пиррола с концентрацией  $C_{Py}^0$  подавали в реактор с помощью двухплунжерного насоса Wadose-Lite-HP (10) через спиральный ( $d_{in} = 2$  мм,  $l = 3000$  мм) и трубчатый ( $d_{in} = 13$  мм,  $l = 95$  мм) нагреватели. Температуру нагревателей (5) и (6) регулировали термопарами  $T_8$  и  $T_9$ . Расход раствора пиррола  $G_S$  регулировали и измеряли кориолисовым расходомером Brohkorst (9) с погрешностью, не превышающей 0,2 % от измеряемой величины. Кислород подавали в реактор под действием плавающего поршня (14) из емкости (13) через трубчатый нагреватель (5). Расход кислорода  $G_O$  регулировали с помощью регулятора расхода газа Brohkorst (12). Погрешность поддержания расхода кислорода не превышает 0,3 %. После смешения потоков раствора пиррола и кислорода в смесителе (4) смесь  $H_2O/C_4H_4NH/O_2$  поступала в коаксиальный канал (длина 810 мм, ширина 1 мм), образованный внутренней стенкой реактора и центрированным стержнем (2). Продукты превращения вместе с СКВ стекали из реактора через регулировочный вентиль (18) в сменный пробоотборник (20) или коллектор (21).

Порядок проведения экспериментов был следующим. После герметизации реакционную систему опрессовывали азотом при давлении  $\approx 10$  МПа, а затем нагревали до заданной температуры ( $T_R = 673, 723, 773$  или  $823$  К) и термостатировали в течение 40 мин. После этого в реактор подавали раствор пиррола и кислород с расходом  $G_S$  и  $G_O$ , соответственно. При достижении 25 МПа открывали вентиль (18) и продукты окисления вместе с СКВ сбрасывали в коллектор в течение 5 мин, поддерживая при этом давление на уровне  $25,0 \pm 0,3$  МПа. Далее сток продуктов переключали на сменный пробоотборник, в который их собирали в течение времени  $t_S$ . Переход на следующий режим осуществляли переключением стока продуктов на коллектор и изменением расхода реагентов. При исследовании пиролиза пиррола в СКВ линия подачи  $O_2$  в реакционную систему была отсечена и порядок проведения эксперимента был аналогичен окислению. После достижения заданной температуры и 40 мин выдержки, через реакционную систему прокачивали раствор пиррола с расходом  $G_S = 5$  г/мин. Продукты стекали в коллектор или пробоотборник в течение 10 мин. Затем подачу раствора пиррола в реактор прекращали, нагревали реакционную систему до следующего значения температуры и после 40 мин выдержки возобновляли подачу раствора в реактор и сброс реакционной смеси в коллектор и пробоотборник. Эксперимент завершали отключением подачи реагентов, нагрева реактора и сбросом реакционной смеси в коллектор.

Время пребывания реагентов в реакционном объеме при окислении пиррола оценивали по формуле:

Вкладка к статье О.Н. Федяевой, А.А. Вострикова «Превращение пиррола в сверхкритической воде и водокислородном флюиде»

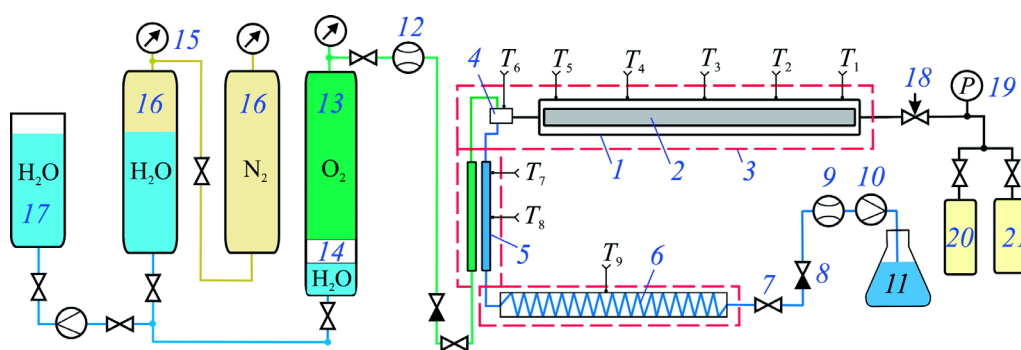


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — реактор; 2 — стальной стержень; 3 — омические нагреватели; 4 — смеситель; 5 — трубчатые нагреватели компонентов реакционной смеси; 6 — спиральный нагреватель воды; 7 — запорный вентиль; 8 — обратный клапан; 9 — кориолисовый расходомер; 10 — плунжерный насос; 11 — колба с раствором пиррола; 12 — регулятор расхода газа; 13 — емкость с кислородом; 14 — плавающий поршень; 15 — манометр; 16 — демпфирующие емкости; 17 — емкость с дистиллированной водой; 18 — регулировочный вентиль; 19 — мембранный датчик давления; 20 — сменный пробоотборник; 21 — коллектор;  $T_1$ – $T_9$  — термопары



Рис. 4. Фотография водных растворов, полученных при окислении пиррола в СКВ/ $O_2$ -флюиде ( $T_R = 823$  К,  $G_S = 7$  г/мин) при различном OR:

a — 0,98; б — 1,47; в — 1,96; г — 2,45

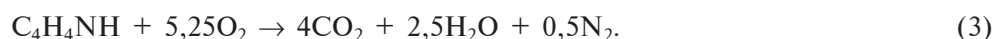
$$\tau_R = \rho \cdot V_R / (G_S + G_O), \quad (1)$$

где  $V_R = 32,3 \text{ см}^3$  — реакционный объем (включает объем коаксиального канала, капилляра и смесителя);  $\rho$  — плотность реакционной смеси. Плотность  $\rho = \sum \rho_i$  рассчитывали с помощью справочных  $P$ – $\rho$ – $T$ -данных [19], соответствующих температуре  $T_R$  и парциальному давлению  $P_i = x_i P$ , где  $P = 25 \text{ МПа}$  и  $x_i$  — мольная доля компонента в смеси. Время пребывания реагентов при пиролизе пиррола также рассчитывали по формуле (1), где реакционный объем ( $V_R = 74,2 \text{ см}^3$ ) дополнительно включает объем трубчатого и спирального нагревателей и соединительных капилляров. Поскольку содержание пиррола в водных растворах невелико ( $C_{Py}^0 \leq 0,388 \text{ моль/дм}^3$ ), его вклад при расчетах времени пребывания не учитывали.

Коэффициент избытка кислорода рассчитывали по формуле:

$$OR = G_O / 5,25 G_{Py}, \quad (2)$$

где  $G_{Py} = 10^{-3} G_S \cdot C_{Py}^0$  — расход пиррола; 5,25 — стехиометрический коэффициент перед  $O_2$  в реакции окисления пиррола:



Состав летучих продуктов определяли с помощью квадрупольного масс-спектрометра МС-7303 по методике [20]. Количество компонентов газовой смеси рассчитывали с помощью уравнения состояния идеального газа, исходя из известных величин объема форкамеры масс-спектрометра и измеренных величин давления и концентраций. Степень газификации углерода при конверсии пиррола в СКВ рассчитывали по формуле:

$$Y_G(\%) = 100 \cdot [n(CO_2) + n(CO) + n(CH_4)] / [4(C_{Py}^0 - C_{Py}) \cdot V_W], \quad (4)$$

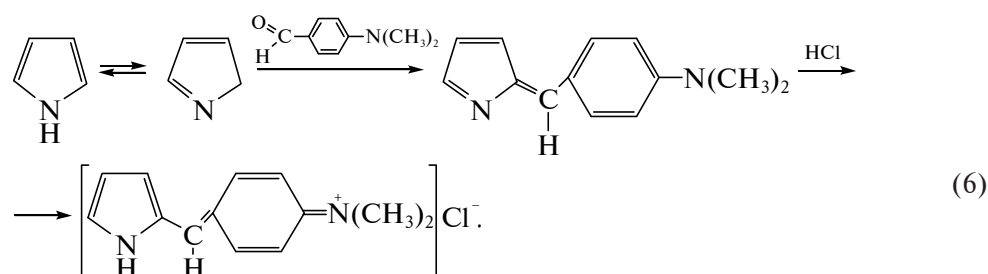
где  $n(CO_2)$ ,  $n(CO)$  и  $n(CH_4)$  — количество газовых продуктов, зарегистрированное при масс-спектрометрическом анализе;  $V_W$  — количество воды, собранной в пробоотборнике.

Степень удаления органического углерода при окислении пиррола в СКВ/ $O_2$ -флюиде рассчитывали по формуле:

$$Y_C(\%) = 100 \cdot n(CO_2) / (4G_{Py} \cdot t_S), \quad (5)$$

где  $t_S$  — время сбора продуктов в пробоотборник.

Содержание пиррола в водном растворе определяли колориметрическим методом, основанном на образовании окрашенных соединений пиррола с *n*-диметиламинобензальдегидом в присутствии соляной кислоты по реакции Эрлиха [21]:



Предел обнаружения составляет  $0,25 \text{ мкг/см}^3$ , среднеквадратичное стандартное отклонение не превышает 1%. Оптическую плотность раствора пиррола

измеряли при длине волны  $\lambda = 530$  нм относительно раствора холостого опыта. Степень превращения пиррола рассчитывали по формуле:

$$Y_{Py}(\%) = 100(C_{Py}^0 - C_{Py})/C_{Py}^0. \quad (7)$$

ИК-спектры твердого продукта окисления пиррола в виде таблеток с КВт регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Инфралюм-FT-801.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Величины температуры  $T_R$ , плотности воды  $\rho_W$ , времени пребывания  $\tau_R$ , концентрации пиррола  $C_{Py}$ , степени его превращения  $Y_{Py}$ , количества воды  $V_W$  и газовых продуктов, собранных в пробоотборниках, степени газификации углерода  $Y_G$  при СКВ-конверсии пиррола приведены в табл. 1. Видно, что при повышении температуры от 673 до 873 К конверсия пиррола увеличивается от 9,4 до 13,6 %. Сравнение величин конверсии  $Y_{Py}$  за время пребывания  $\tau_R$  с данными [11, 12] показывает, что скорость превращения пиррола в настоящей работе оказалась больше, чем в работе [11], но меньше, чем в работе [12].

Поскольку на превращение органических веществ в СКВ оказывают влияние как металлы, так и оксиды металлов [7, 22, 23], входящие в состав конструкционных материалов, можно предположить, что различие в скоростях превращения пиррола обусловлено использованием различных видов нержавеющей стали для изготовления реакторов и различным отношением площади внутренней поверхности реактора к его объему.

В составе газообразных продуктов пиролиза зарегистрированы  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  и  $CO_2$  (табл. 1). Источником этих соединений являются, по-видимому, реакции парового риформинга ( $C_xH_y + xH_2O > xCO + (x + 0,5y)H_2$ ), водяного газа ( $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ) и метанирования ( $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ ), скорость которых увеличивается при повышении температуры. Из сравнения величин конверсии пиррола  $Y_{Py}$  и степени газификации углерода  $Y_G$  следует, что только часть атомов углерода (от 1,4 до 17,4 мол. %), входящих в состав превращенного пиррола, подверглась газификации. Принимая во внимание результаты [12], можно предположить, что основной вклад в СКВ-конверсию пиррола вносят реакции его олигомеризации.

Величины температуры  $T_R$ , расхода раствора пиррола  $G_S$  и кислорода  $G_O$ , коэффициента избытка кислорода  $OR$ , времени пребывания  $\tau_R$  и сбора продуктов в пробоотборник  $t_S$ , начальной  $C_{Py}^0$  и конечной  $C_{Py}$  концентрации пиррола, степени его превращения  $Y_{Py}$ , количества воды  $V_W$ , собранной в

Таблица 1

**Результаты пиролиза пиррола в СКВ (25 МПа, расход раствора  $G_S = 5$  г/мин, концентрация пиррола  $C_{Py}^0 = 0,379$  моль/дм<sup>3</sup>, время сбора продуктов  $t_S = 10$  мин)**

$T_R$ , К	$\rho_W$ , г/см <sup>3</sup>	$\tau_R$ , с	$C_{Py}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$Y_{Py}$ , мол. %	$V_W$ , см <sup>3</sup>	Количество газовых продуктов, ммоль				$Y_G$ , мол. %
						$H_2$	$CH_4$	$CO$	$CO_2$	
673	0,166	148	0,343	9,4	51	0,15	0,01	0,03	0,06	1,4
723	0,109	97	0,341	9,9	45	0,33	0,03	0,08	0,11	3,3
773	0,090	80	0,334	11,8	50	0,92	0,08	0,13	0,28	5,7
823	0,078	70	0,327	13,6	47	3,29	0,49	0,25	0,94	17,4

пробоотборнике, количества образовавшегося  $\text{CO}_2$  и степени удаления органического углерода  $Y_C$  при окислении пиррола в СКВ/ $\text{O}_2$ -флюиде приведены в табл. 2.

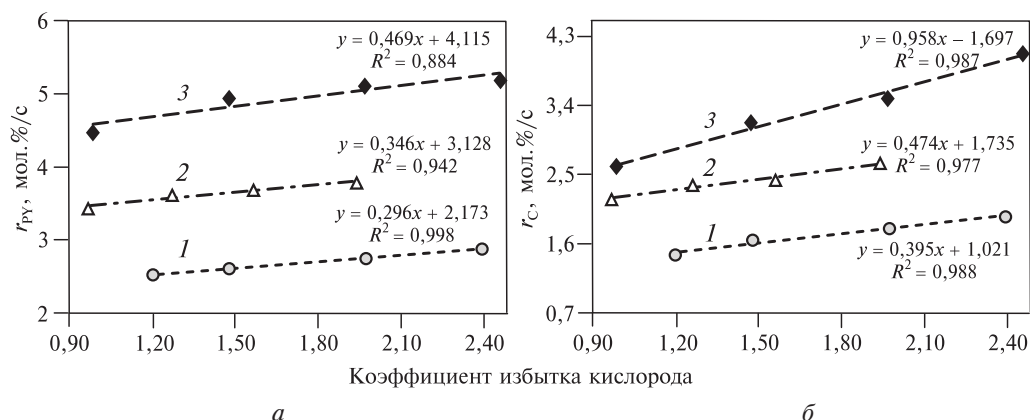
Из табл. 2 видно, что степень превращения пиррола  $Y_{Py}$  меняется от 87,50 до 100 %, тогда как степень удаления органического углерода  $Y_C$  не превышает 83,7 %. При этом наибольшее влияние на изменение величин  $Y_{Py}$  оказывает температура, а на изменение величин  $Y_C$  — содержание  $\text{O}_2$  в реакционной смеси. Это подтверждается линейными зависимостями средней скорости конверсии

Таблица 2

Результаты окисления пиррола в СКВ/ $\text{O}_2$ -флюиде

$T_R$ , К	$C_{Py}^0$ , моль/дм <sup>3</sup>	$G_S$ , г/мин	$G_{O_2}$ , моль/мин	OR	$\tau_R$ , с	$t_S$ , мин	$V_W$ , см <sup>3</sup>	$C_{Py}$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$Y_{Py}$ , мол.%	$n(\text{CO}_2)$ , ммоль	$Y_C$ , мол.%
673	0,387	5	0,015	1,48	53	10	47	3,61	99,07	51,29	66,3
		5	0,020	1,97	51	10	49	0,52	99,87	52,75	68,2
		5	0,025	2,46	48	9	48	0,37	99,90	49,19	70,6
		7	0,017	1,20	40	8	55	0,49	99,87	50,48	58,2
		7	0,021	1,48	38	9	65	0,08	99,98	60,95	62,5
		7	0,028	1,97	36	8	56	н.о.*	100	56,49	65,2
		7	0,034	2,39	35	7	55	н.о.	100	51,65	68,1
723	0,366	5	0,013	1,35	38	16	73	18,2	95,03	78,92	67,4
		5	0,016	1,67	38	15	75	6,40	98,25	76,38	69,6
		7	0,013	0,97	28	10	71	12,6	96,56	62,72	61,2
		7	0,017	1,26	28	10	64	0,98	99,73	67,32	65,7
		7	0,021	1,56	27	10	69	0,50	99,86	68,17	66,5
		7	0,026	1,93	26	10	71	0,18	99,95	71,95	70,2
		773	0,376	5	0,013	1,32	32	10	52	47,0	87,50
7	0,013			0,94	24	8	57	23,2	93,83	47,14	56,0
7	0,017			1,23	23	8	53	2,30	99,39	53,10	63,0
9	0,017			0,96	18	7	59	32,7	91,30	53,60	56,6
9	0,022			1,24	18	7	59	12,5	96,68	61,67	65,1
9	0,028			1,58	18	7	60	5,93	98,42	66,22	69,9
823	0,388			5	0,015	1,47	28	10	50	30,3	92,19
		5	0,020	1,96	27	10	48	3,22	99,17	59,08	76,1
		5	0,025	2,45	27	9	49	0,88	99,77	58,46	83,7
		7	0,014	0,98	21	8	55	30,2	92,22	46,88	53,9
		7	0,021	1,47	20	8	56	1,34	99,65	55,95	64,4
		7	0,028	1,96	20	7,5	55	0,17	99,96	55,76	68,4
		7	0,035	2,45	19	8	57	0,02	99,99	68,41	78,7

\*н.о. — не обнаружено.



**Рис. 2.** Зависимости средней скорости конверсии пиррола  $r_{Py}$  (а) и удаления органического углерода  $r_C$  (б) от коэффициента избытка кислорода при расходе раствора пиррола  $G_S = 7$  г/мин и температурах (К):

1 – 673; 2 – 723; 3 – 823

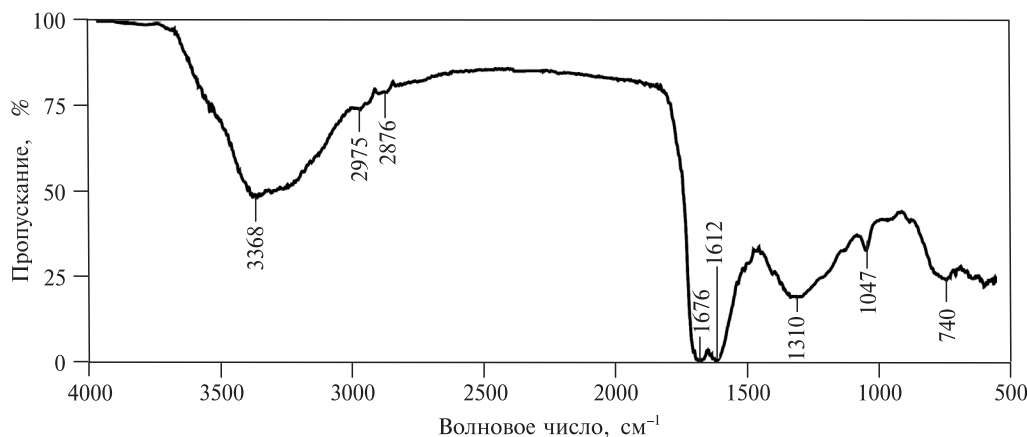
пиррола ( $r_{Py} = Y_{Py}/\tau_R$ ) и удаления органического углерода ( $r_C = Y_C/\tau_R$ ) от коэффициента избытка кислорода OR, приведенными на рис. 2. Из этих данных видно, что при  $T_R = \text{const}$  тангенс угла наклона зависимостей  $r_C(OR)$  всегда больше, чем зависимостей  $r_{Py}(OR)$ . При повышении температуры тангенс угла наклона зависимостей  $r_C(OR)$  возрастает в большей степени, чем зависимостей  $r_{Py}(OR)$ .

Наблюдаемые закономерности в изменении величин  $Y_{Py}$  и  $Y_C$  могут быть вызваны полимеризацией пиррола [24, 25], заметно ускоряющейся в присутствии  $O_2$ . Согласно [9, 26], окисление пиррола инициируется отрывом атома Н от его молекулы:



Рекомбинация образующихся при этом пиррольных радикалов может приводить к образованию как олигомеров пиррола, так и полипиррола. На последнее указывает формирование черного нерастворимого продукта, наибольший выход которого зарегистрирован при 723 К и  $OR \leq 1,35$ . Визуально установлено, что увеличение времени пребывания  $\tau_R$  способствует повышению выхода нерастворимого продукта. Измерить массу этих продуктов не удалось из-за их иммобилизации в волокнах бумажного фильтра и последующего формирования полимерного слоя при сушке в среде воздуха при 378 К.

ИК-спектр твердого продукта, полученного при 723 К,  $G_S = 5$  г/мин и  $OR = 0,97$ , в СКВ/ $O_2$ -флюиде приведен на рис. 3. Как видно, в спектре имеется широкая полоса с максимумом при  $3368 \text{ см}^{-1}$ , характеризующая колебания связи N—H. Полосы при  $2975$  и  $2876 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $\text{CH}_3$  групп в составе продукта, что согласуется с результатами [11]. Полоса при  $1676 \text{ см}^{-1}$  характеризует колебания C=O-групп, сопряженных с ароматическим кольцом. Очевидно, что их присутствие вызвано парциальным окислением метильных и метиленовых групп. Полосы при  $1612$  и  $740 \text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связи C—C в ароматическом кольце и



**Рис. 3.** ИК-спектр твердого продукта, полученного при окислении пиррола в СКВ/ $O_2$ -флюиде ( $T_R = 723$  К,  $G_S = 5$  г/мин,  $OR = 0,97$ )

деформационным колебаниям связи С—Н в полиароматических структурах. Полосы при  $1310$  и  $1047$   $cm^{-1}$  характеризуют деформационные колебания связей С—Н и N—Н. В целом, зарегистрированный ИК-спектр твердого продукта согласуется со спектрами образцов полипиррола [25, 27, 28], за исключением отсутствия в первом полосы при  $1543$   $cm^{-1}$  (рис. 3), характеризующей валентные колебания связи С—С в ароматическом кольце. Отметим, что снижение интенсивности полосы при  $1543$   $cm^{-1}$  (вплоть до ее исчезновения) на фоне увеличения интенсивности полосы при  $1620$   $cm^{-1}$  наблюдалось в работе [28] при увеличении отношения окислитель/пиррол.

При температурах  $673$  и  $823$  К образование твердых продуктов полимеризации пиррола не зарегистрировано. Цвет водных растворов, собранных на выходе из реактора, изменялся от коричневого до желтоватого (рис. 4, цв. вкладка) при увеличении содержания  $O_2$  в реакционной смеси. Отсутствие твердых продуктов при  $673$  К обусловлено, по-видимому, как низкой скоростью образования пиррольных радикалов [9, 26], так и высокой плотностью воды (табл. 1), препятствующей их рекомбинации. Увеличение температуры до  $823$  К способствовало повышению скорости окисления как пиррола, так и образующегося полипиррола, что привело к отсутствию последнего в составе продуктов. Исходя из данных [7, 13, 29] можно предположить, что окисление пиррола в настоящей работе протекало через образование карбоновых кислот и аммиака в качестве интермедиатов. Отметим, что при окислении пиррола в водяном паре (нагрев автоклава со скоростью  $1$  К/мин до  $823$  К), образования продуктов полимеризации обнаружено не было; величина  $Y_C$  возросла от  $88,4$  до  $98,8$  мол. % при увеличении содержания  $O_2$  в реакционной смеси [7]. Из сравнения результатов настоящей работы с данными [7] следует, что проточный режим обеспечивает большую производительность при существенно меньших энергетических затратах.

Совокупность полученных результатов показывает, что окисление пиррола в СКВ/ $O_2$ -флюиде протекает по механизму параллельных и последовательных реакций, включающих образование и окисление продуктов раскрытия цикла, а также образование и окисление продуктов полимеризации пиррола. Для снижения вклада реакций полимеризации окисление пиррола целесообразно

осуществлять при температуре 673 К, большом избытке кислорода и высокой плотности воды.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН М.Я. Сокола и В.Е. Толстокорова за помощь в проведении экспериментов, Д.О. Артамонова — за обработку масс-спектров летучих продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №18-29-06005).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S., Xu D., Guo Y., Tang X., Wang Y., Zhang J., Ma H., Qian L., Li Y. In: Supercritical Water Processing Technologies for Environment, Energy and Nanomaterial Applications. 2019. P. 109. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-9326-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-13-9326-6_4).
2. Chen Z., Zhang X., Li S., Gao L. // Energy. 2017. Vol. 134. P. 933. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.027>.
3. Востриков А.А., Федяева О.Н. // Тезисы докладов IX Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Сочи, Россия, 9—14 октября 2017 г. С. 487.
4. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. // J. Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 88. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.01.016>.
5. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Dubov D.Y., Kruglyakova T.V., Vostrikov A.A. // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 109. P. 157. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.11.020>.
6. Федяева О.Н., Востриков А.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 77.
7. Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // Combust. Flame. 2019. Vol. 210. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.08.009>.
8. Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // J. Eng. Thermophys. 2021. Vol. 30. No 2. P. 184. <https://doi.org/10.1134/S1810232821020028>.
9. Pelucchi M., Arunthanayothin S., Song Y., Herbinet O., Stagni A., Carstensen H., Faravelli T., Battin-Leclerc F. // Energy Fuels. 2021. Vol. 35. P. 7265. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03874>.
10. Katritzky A.R., Luxem F.J., Murugan R., Greenhill J.V., Siskin M. // Energy Fuels. 1992. Vol. 6. P. 450. <https://doi.org/10.1021/ef00034a014>.
11. Katritzky A.R., Shipkova P.A., Allin S.M., Barcock R.A., Siskin M., Olmstead W.N. // Energy Fuels. 1995. Vol. 9. P. 580. <https://doi.org/10.1021/ef00052a003>.
12. Wahyudiono, Matsunaga Y., Sachmudah S., Sasaki M., Goto M. // J. Chem. Chem. Eng. 2012. Vol. 6. P. 897. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2012.10.005>.
13. Crain N., Tebbal S., Li L., Gloyna E.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. Vol. 32. P. 2259. <https://doi.org/10.1021/ie00022a010>.
14. Yang B., Shen Z. // J. Environ. Eng. 2019. Vol. 145. No 04019012. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001506](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001506).
15. Yang B., Shen Z., Cheng Z., Ji W. // Chemosphere. 2017. Vol. 188. P. 642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.069>.
16. Yang B., Cheng Z., Yuan T., Gao X., Tan Y., Ma Y., Shen Z. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2018. Vol. 93. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.029>.
17. Cheng Z., Yang B., Chen Q., Gao X., Tan Y., Yuan T., Shen Z. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 354. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.169>.
18. Li J., Wang S., Li Y., Jian Z., Xu T., Zhang Y. // Water Res. 2020. Vol. 185. No 116222. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116222>.
19. Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G., Linstrom P.J., Mallard W.G. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database

- No 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2021. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
20. Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я., Борисова Л.С., Каширицев В.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2011. Т. 6. № 4. С. 60.
21. Al-Tamrah S.A. // *Analyt. Lett.* 1989. Vol. 22. No 2. P. 387. <https://doi.org/10.1080/00032718908052348>.
22. Guo S., Xu D., Wei N., Wang Y., Chen G., Wang S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59. P. 10278. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01394>.
23. Zhang N., Feng X., Rao D., Deng X., Cai L., Qui B., Long R., Xiong Y., Lu Y., Chai Y. // *Nature Commun.* 2020. Vol. 11. P. 4066. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17934-7>.
24. Andreeva D.V., Pientka Z., Brozova L., Bleha M., Polovskaya G.A., Elyashevich G.K. // *Thin Solid Films.* 2002. Vol. 406. P. 54. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01719-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01719-9).
25. Tan Y., Ghandi K. // *Synth. Metals.* 2013. Vol. 175. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.05.014>.
26. Lumbresas M., Alzueta M.U., Millera A., Bilbao R. // *Combust. Sci. Technol.* 2001. Vol. 172. P. 123. <https://doi.org/10.1080/00102200108945397>.
27. Kausaite-Minkstiniene A., Mazeiko V., Ramanaviciene A., Ramanavicius A. // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2015. Vol. 483. P. 224. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.008>.
28. Jatrakar A.A., Yadav J.B., Kamat S.V., Patil V.S., Mahadik D.B., Barshilia H.C., Puri V., Puri R.K. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2015. Vol. 80. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.01.004>.
29. Wei N., Xu D., Hao B., Guo S., Guo Y., Wang S. // *Water Res.* 2021. Vol. 190. No 116634. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116634>.

## PYRROLE CONVERSION IN SUPERCRITICAL WATER AND WATER-OXYGEN FLUID

**O.N. Fedyaeva** — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia. ORCID 0000-0003-3088-5404. E-mail: fedyaeva@itp.nsc.ru (*for correspondence*)  
**A.A. Vostrikov** — Kutateladze Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, Russia. ORCID 0000-0001-6177-4876. E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

The paper presents the research results of pyrrole conversion in supercritical water and water-oxygen fluid (673–823 K, 25 MPa, oxygen equivalence ratio  $\leq 2.46$ , residence time 18–148 s) in the flow mode. It was revealed that in the absence of O<sub>2</sub>, an increase in temperature leads to an increase in the degree of pyrrole conversion and the yield of gaseous products (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>). When pyrrole is oxidized in a water-oxygen fluid, the oxygen equivalence ratio has a greater effect on the degree of total organic carbon removal than temperature. The products obtained at 723 and 773 K contain a solid substance whose IR-spectrum corresponds to polypyrrole. It follows from the results obtained that the oxidation of pyrrole in a water-oxygen fluid proceeds through mechanisms of parallel and consecutive reactions, including the formation and oxidation of ring-opening products, as well as the formation and oxidation of pyrrole polymerization products.

**Key words:** pyrrole, supercritical water, pyrolysis, oxidation, polymerization.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to M.Ya. Sokol and V.E. Tolstokorov for their help in conducting experiments and D.O. Artamonov for processing the mass spectra of gas

products. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 18-29-06005).

## REFERENCES

1. Wang S., Xu D., Guo Y., Tang X., Wang Y., Zhang J., Ma H., Qian L., Li Y. In: Supercritical Water Processing Technologies for Environment, Energy and Nanomaterial Applications. 2019. P. 109. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-9326-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-981-13-9326-6_4).
2. Chen Z., Zhang X., Li S., Gao L. // Energy. 2017. Vol. 134. P. 933. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.027>.
3. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N. // IX Scientific and Engineering Conference on Supercritical Fluids: Fundamentals, Technologies, Innovations. Sochi, Russia, October 9–14. 2017. P. 226.
4. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. // J. Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 88. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.01.016>.
5. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Dubov D.Y., Kruglyakova T.V., Vostrikov A.A. // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 109. P. 157. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.11.020>.
6. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. Vol. 14. P. 1116. <https://doi.org/10.1134/S1990793120070076>.
7. Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // Combust. Flame. 2019. Vol. 210. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.08.009>.
8. Fedyaeva O.N., Artamonov D.O., Vostrikov A.A. // J. Eng. Thermophys. 2021. Vol. 30. No 2. P. 184. <https://doi.org/10.1134/S1810232821020028>.
9. Pelucchi M., Arunthanayothin S., Song Y., Herbinet O., Stagni A., Carstensen H., Faravelli T., Battin-Leclerc F. // Energy Fuels. 2021. Vol. 35. P. 7265. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03874>.
10. Katritzky A.R., Luxem F.J., Murugan R., Greenhill J.V., Siskin M. // Energy Fuels. 1992. Vol. 6. P. 450. <https://doi.org/10.1021/ef00034a014>.
11. Katritzky A.R., Shpikova P.A., Allin S.M., Barcock R.A., Siskin M., Olmstead W.N. // Energy Fuels. 1995. Vol. 9. P. 580. <https://doi.org/10.1021/ef00052a003>.
12. Wahyudiono, Matsunaga Y., Sachmudah S., Sasaki M., Goto M. // J. Chem. Chem. Eng. 2012. Vol. 6. P. 897. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2012.10.005>.
13. Crain N., Tebbal S., Li L., Gloyna E.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. Vol. 32. P. 2259. <https://doi.org/10.1021/ie00022a010>.
14. Yang B., Shen Z. // J. Environ. Eng. 2019. Vol. 145. No 04019012. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001506](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001506).
15. Yang B., Shen Z., Cheng Z., Ji W. // Chemosphere. 2017. Vol. 188. P. 642. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.069>.
16. Yang B., Cheng Z., Yuan T., Gao X., Tan Y., Ma Y., Shen Z. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2018. Vol. 93. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.029>.
17. Cheng Z., Yang B., Chen Q., Gao X., Tan Y., Yuan T., Shen Z. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 354. P. 12. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.169>.
18. Li J., Wang S., Li Y., Jian Z., Xu T., Zhang Y. // Water Res. 2020. Vol. 185. No 116222. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116222>.
19. Lemmon E.W., McLinden M.O., Freid D.G., Linstrom P.J., Mallard W.G. Thermophysical Properties of Fluid Systems. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database No 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2021. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
20. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Sokol M.Y., Borisova L.S., Kashirtsev V.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. Vol. 6. P. 793. <https://doi.org/10.1134/S1990793111080069>.
21. Al-Tamrah S.A. // Analyt. Lett. 1989. Vol. 22. No 2. P. 387. <https://doi.org/10.1080/00032718908052348>.
22. Guo S., Xu D., Wei N., Wang Y., Chen G., Wang S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59. P. 10278. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01394>.
23. Zhang N., Feng X., Rao D., Deng X., Cai L., Qui B., Long R., Xiong Y., Lu Y., Chai Y. // Nature Commun. 2020. Vol. 11. P. 4066. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17934-7>.

24. *Andreeva D.V., Pientka Z., Brozova L., Bleha M., Polovskaya G.A., Elyashevich G.K.* // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 406. P. 54. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01719-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01719-9).
  25. *Tan Y., Ghandi K.* // *Synth. Metals*. 2013. Vol. 175. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.05.014>.
  26. *Lumbreras M., Alzueta M.U., Millera A., Bilbao R.* // *Combust. Sci. Technol.* 2001. Vol. 172. P. 123. <https://doi.org/10.1080/00102200108945397>.
  27. *Kausaite-Minkstiene A., Mazeiko V., Ramanaviciene A., Ramanavicius A.* // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2015. Vol. 483. P. 224. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.008>.
  28. *Jatrakar A.A., Yadav J.B., Kamat S.V., Patil V.S., Mahadik D.B., Barshilia H.C., Puri V., Puri R.K.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2015. Vol. 80. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.01.004>.
  29. *Wei N., Xu D., Hao B., Guo S., Guo Y., Wang S.* // *Water Res.* 2021. Vol. 190. No 116634. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116634>.
- 
-