СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 3, 2021

Оптимизация методов очистки газовых смесей от диоксида углерода (обзор) Э. Г. Новицкий, С. Д. Баженов, А. В. Волков	291
Экстракционное выделение высококонденсированных полиароматических компонентов из нефтяных асфальтенов Ю. Ю. Борисова, Л. И. Мусин, Л. Н. Борисов, М. Р. Якубов	311
Определение термокинетических параметров разложения высоковязкой нефти в присутствии нанокатализатора, каталитических добавок и полимеров по результатам термогравиметрии <i>А. Т. Едрисов, Д. Е. Айтбекова, А. Тусипхан, А. Б. Татеева, Г. Г. Байкенова,</i> <i>М. И. Байкенов, Д. А. Кайкенов</i>	319
Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов на свойства тяжелого нефтяного сырья на примере тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и двух образцов гудронов Д. И. Панюкова, Р. Н. Магомедов, Е. Ю. Савонина, Т. А. Марютина	328
Комплексный анализ показателей устойчивости асфальтенов в различных условиях Syed Imran Ali, Shaine Mohammadali Lalji, Javed Haneef, Muhammad Arqam Khan, Clifford Louis	337
Гидроконверсия <i>н</i> -гептана на бифункциональных катализаторах Pt–Ti-MSU/Al–Ti-MSU в микрореакторе <i>M. Bahrami, S. Mahmoudi, T. Hamoule, M. Aghajani</i>	347
Дискретная кинетическая модель процесса M-DSO для гидроочистки бензина каталитического крекинга Ying Xiang, Jiaying Shen, Fusheng Ouyang	359
Генерируемые <i>in situ</i> органические пероксиды в окислительном обессеривании бензиновой фракции риформинга <i>Е. А. Есева, А. В. Акопян, Н. А. Синикова, А. В. Анисимов</i>	367
Кинетика дегидрирования циклогексанола в присутствии медьсодержащих нанесенных катализаторов с различной формой активного компонента В И Ванчурин, О Ю Сальникова, О И Караченко	380
Гидрирование ацетилена на Pd–Zn/сибунит-катализаторе: влияние растворителя и монооксида углерода Д. В. Глыздова, Т. Н. Афонасенко, В. Л. Темерев, Д. А. Шляпин	388
Регенерация пористого железосодержащего углеродного адсорбента в плазменно-каталитическом режиме, стимулированным микроволновым излучением <i>А. В. Чистяков, Е. Ю. Либерман, В. И. Пасевин, Г. Н. Бондаренко, О. В. Арапова, М. В. Цодиков</i>	397
Механизм дезактивации палладиевых катализаторов конверсии этанола в бутанол Д. И. Эзжеленко, С. А. Николаев, А. В. Чистяков, П. А. Чистякова, М. В. Цодиков	405
Совмещенный синтез и гидрооблагораживание углеводородов на катализаторах Co/SiO ₂ +ZSM-5+Al ₂ O ₃ , промотированных никелем	418
Исследование влияния температуры и времени кристаллизации при синтезе катализатора SAPO-34 для получения легких олефинов	10
E. Kianjar	430

УДК 66.074.5.081.3

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА (ОБЗОР)

© 2021 г. Э. Г. Новицкий^{1,*}, С. Д. Баженов¹, А. В. Волков¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия *E-mail: ednov@ips.ac.ru

> Поступила в редакцию 18 декабря 2020 г. После доработки 10 марта 2021 г. Принята к публикации 12 апреля 2021 г.

Проведен анализ современных технологий очистки от диоксида углерода различных газовых смесей (природный газ, газы конверсии углеводородов в производствах аммиака и синтез-газа), а также дымовых газов, образующихся при сжигании углеродсодержащего сырья в энергетике. Обсуждены различные направления совершенствования процессов сорбции–десорбции, как с точки зрения расширения круга применяемых аминовых абсорбентов, так и возможности применения аппаратов нового типа – мембранных контакторов с половолоконными мембранами или керамическими трубчатыми элементами. Рассмотрен вариант процесса декарбонизации насыщенного раствора амина при температуре не выше 90°С с применением растворов с концентрацией моноэтаноламина (МЭА) 12%, позволяющий избежать его термоокислительной деструкции.

Ключевые слова: абсорбция, десорбция, амины, деструкция термоокислительная, мембраны полимерные, половолоконные, керамические, контакторы мембранные

DOI: 10.31857/S0028242121030011

В обзоре рассматриваются проблемы оптимизации технологий очистки от диоксида углерода газовых смесей (природный газ, газы конверсии углеводородов в производствах аммиака и синтез-газа), а также дымовых газов, образующихся при сжигании углеродсодержащего сырья в энергетике. Актуальность этих проблем по-прежнему остается достаточно острой, поскольку эмиссия диоксида углерода в атмосферу постоянно возрастает, достигнув в 2018 г. значений около 35 Гт. Лидерами являются КНР (9.4 Гт), США (5.1 Гт); РФ находится на 5 месте (1.5 Гт) [1]. При этом важно отметить, что в США, например, около половины годовых выбросов диоксида углерода приходится на дымовые газы энергетического сектора [2, 3]. Хотя по некоторым данным в 2019 г. мировая эмиссия осталась на уровне 2018 г. (Financial Times. 11.02.2020.), проблема ее снижения остается актуальной.

Наиболее распространенным способом очистки различных газовых смесей от кислых примесей (сероводород, диоксид углерода) является их абсорбция водными растворами алканоламинов, в первую очередь МЭА, применяемыми уже почти сто лет [4]. Этот базовый процесс успешно используется и в настоящее время, естественно, постоянно совершенствуясь как с точки зрения технологии (расширение перечня применяемых аминов, совершенствование параметров процесса), так и аппаратурного оформления (конструкция абсорберов и десорберов диоксида углерода) [5–9]. Несмотря на очевидные проблемы, характерные для этих процессов (термическая и термоокислительная деградация аминов, коррозия оборудования и трубопроводов), существует обоснованная точка зрения, что они будут востребованы до 30-х годов текущего столетия [10, 11].

К настоящему времени сложилось устойчивое представление о механизме процессов термической и термоокислительной деградации и составе образующихся продуктов [12–14]. Согласно [12] в процессе деградации МЭА образуются такие коррозионно-активные продукты как 2-оксазолидон,

Термостабильные соли	Содержание, мас. % (мг/л)
Оксалаты	0.025 (250)
Сульфаты ^а	0.050 (500)
Формиаты	0.050 (500)
Ацетаты	0.100 (1000)
Тиосульфаты ^а	0.100 (1000)
Хлориды ^а	0.050 (500)

Таблица 1. Состав термостабильных солей (ТСС)

^а Накапливаются при очистке дымовых газов.

дигидроксиэтилмочевина, 1-(2-гидроксиэтил)-2имидазолидон и N-(2-гидроксиэтил)-этилендиамин. Кроме того, при очистке газов, содержащих кислород (дымовые газы), в системе происходит образование и накопление продуктов окисления аминов (табл. 1), также инициирующих коррозионные процессы [15, 16]. Следует отметить, что образование всех вышеперечисленных продуктов (они получили название термостабильных солей «TCC», или «heat stable salts – HSS» в англоязычной литературе) характерно и для процессов с применением в качестве абсорбента растворов других алканоламинов (диэтаноламин, метилдиэтаноламин и др.).

Вклад ТСС в общие потери МЭА в процессе цикла «абсорбция–десорбция» может достигать 2.2 кг МЭА/кг поглощенного CO₂ [17].

Дальнейшие эволюции состава абсорбционных растворов при температурах в кубовой части десорбера 115–135°С приводят к образованию и



Рис. 1. Влияние температуры и степени карбонизации $\alpha = M_{CO_2}/M_{M \ni A}$ 30%-ного раствора МЭА на коррозию нержавеющей стали [23]: $\blacksquare - \alpha = 0.5$; $\circ - \alpha = 0.25$; $\Delta - \alpha = 0$.

накоплению смолообразных продуктов. Согласно [14] потери МЭА уже при 120°С могут достигать 55.7% за 5000 ч работы, что соответствует практически полной его потере за год (8520 ч) эксплуатации. Это означает, что систему ежегодно необходимо перезагружать свежим раствором МЭА (в скобках отметим, что именно так и происходит на практике). По данным [12, 14] для исключения таких потерь температура в кубе десорбера должна быть не больше 110°С.

В более поздних обзорах [18, 19] также представлены результаты работ по идентификации продуктов деструкции алканоламинов и методов очистки от них рабочих растворов абсорбентов. Следует отметить, что в литературе системно освещены и вопросы коррозии аппаратуры и трубопроводов, обусловленные появлением в растворах аминовых абсорбентов коррозионно-активных продуктов термо- и термоокислительной деструкции [20-25]. В указанных работах последовательно рассмотрены все блоки технологической схемы процессов абсорбции-десорбции, обозначены коррозионно-опасные аппараты и узлы. В [25] показано, что наиболее опасными участками являются нижняя часть абсорбера, где происходит экзотермический процесс поглощения диоксида углерода и температура максимально насыщенного абсорбента может достигать 80°С. Далее с точки зрения коррозии опасным является десорбер (кубовая часть) и затем весь тракт от десорбера до возврата тощего раствора абсорбента в обратный теплообменник, где температура абсорбента составляет 110-135°С. Лабораторные исследования влияния условий процесса на скорость коррозии углеродистой стали [26] показали, что концентрация некарбонизированного ($\alpha = 0$) амина слабо влияет на его коррозионную активность; аналогичная зависимость была показана в [23] на примере нержавеющей стали (рис. 1). Это противоречит общепризнанному мнению о том, что концентрация амина в абсорбционном растворе должна составлять не более 20-30 мас. % [27, 28].

Очевидно, что в исследованном диапазоне температур скорость коррозии линейно возрастает с увеличением температуры карбонизированного раствора МЭА. Так, даже при сравнительно умеренной температуре (50°С) и низкой степени карбонизации раствора ($\alpha = 0.25$), скорость коррозии углеродистой стали составляет около 0.1 мм/г.



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема очистки газов от диоксида углерода [39].

Что же касается значений реальных температур (120–135°С) и концентраций диоксида углерода, то, как показали пилотные испытания, коррозия в случае углеродистой стали может составлять несколько мм/г [29]. Это приводит к тому, что 25% эксплуатационных затрат составляют расходы на борьбу с коррозией оборудования и трубопроводов [30–33].

Общепринятый механизм процесса очистки технологических газов от диоксида углерода предполагает наличие двух основных реакций:

$$CO_2 + H_2O + R_1R_2R_3N \rightleftharpoons HCO_3^- + R_1R_2R_3NH^+, (1)$$
$$CO_2 + 2R_1R_2NH \rightleftharpoons R_1R_2NCOO^- + R_1R_2NH^+, (2)$$

где R₁, R₂, и R₃ – алкильные группы или водород.

Реакции, протекающие по механизму (2), являются медленными, поскольку контролируются медленной диссоциацией угольной кислоты с образованием бикарбоната. Поэтому они мало пригодны для процесса очистки дымовых газов. Это связано с тем обстоятельством, что парциальное давление диоксида углерода в них низкое, а скорости потока большие, поэтому абсорбент должен обеспечивать очень высокую скорость абсорбции СО₂. Этим требованиям отвечают именно первичные амины. Напротив, реакции, протекающие по

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

схеме (1), относятся к быстрым. Однако они проходят через стадию образование карбамата, для чего необходим атом водорода при атоме азота, поэтому они возможны только для первичных и вторичных аминов [34–39]. Обобщенная схема очистки дымовых газов представлена на рис. 2.

Типичный состав дымового газа для ТЭЦ, работающей на угле, имеет следующий состав, об. %: CO_2-14 , O_2-5 , N_2-81 ; ppm: $SO_x -300-3000$, $NO_x - 100-1000$, а также 1000-10000 мг/м³ частиц летучей сажи. Типичный состав дымового газа при работе на природном газе содержит, об. %: $CO_2 - 4$, $O_2 - 5$, $N_2 - 1$; ppm: $SO_x - 300-3000$, $NO_x - 100-500$ и ~10 мг/м³ твердых частиц.

Дымовой газ поступает в нижнюю часть абсорбера. Давление газа 1-9 атм. Сверху абсорбера выходит очищенный от СО2 дымовой газ (степень извлечения СО₂ >90%), а снизу – насыщенный СО2 абсорбент. Этот абсорбент проходит через обратный теплообменник, теплоноситель – возвратный тощий (очищенный) абсорбент после десорбера. Нагретый ло 90-110°С насыщенный абсорбент поступает в верхнюю часть десорбера. В этой части десорбера насыщенный СО₂ раствор имеет температуру, которая поддерживается подачей в кубовую часть десорбера через выносной кипятильник пара с температурой 120–130°С. При этом происходит выделение CO₂. Таким образом на выходе из верхней части десорбера абсорбент содержит минимальное количество CO₂. Выделенный CO₂ через холодильник-конденсатор поступает в линию всасывания компрессора, затем при давлениях до 100 атм закачивается, например, в нефтяные скважины для увеличения их отдачи.

При очистке природного газа общая конфигурация технологической схемы сохраняется, однако технологические параметры, естественно, отличаются. Это определяется, с одной стороны, составом и исходным давлением очищаемого природного газа, а с другой – требованиями к составу очищенного газа. Абсорбция кислых газов (H₂S и СО₂) проводится при давлениях до 100 атм, а их содержание может составлять несколько десятков процентов (например, природный газ астраханского месторождения содержит сероводорода около 30 и диоксид углерода – около 20 об. %). Главная цель очистки - минимизация содержания кислых газов. Количественное извлечение H₂S до следовых значений его концентрации обычно происходит, в то время как остаточное содержание СО₂ может составлять 2-3% для обычных применений и 50-100 ррт для производства сжиженного природного газа (СПГ, LNG – Liquefied Natural Gas). В этом случае применяют вторичные или третичные амины [26].

Естественно, что с учетом существенных «родовых» недостатков абсорбционно-десорбционной технологии очистки от CO₂ различных промышленно важных газовых смесей с применением водных растворов аминов (главным образом, моноэтаноламина), продолжаются поиски либо новой технологии, либо способов модернизации имеющейся. Анализ литературных данных показывает, что это касается, с одной стороны, поиска новых аминовых абсорбентов, а с другой – адаптации мембранных технологий и аппаратов.

АДСОРБЦИЯ

Судя по содержанию публикаций процесс адсорбции по-прежнему остается интересным с позиций расширения круга применяемых адсорбентов [40, 41]. Однако в основном эти публикации посвящены исследованию химически модифицированных адсорбентов, в которых в качестве модификаторов применяются, главным образом, все те же органические амины [42-50]. Так в [48] исследована возможность получения эффективных адсорбентов диоксида углерода по достаточно типичной для этих работ схеме. На первом этапе проводится конденсация аминосиланов в порах адсорбента, например, силикагелей и на втором – гидролиз аминосиланов, обеспечивающий их прививку с фиксацией на внутренней поверхности пор. В работе исследованы два аминосилана: (3-аминопропил) триметоксисилан и N-[3-(триметоксисилил)пропил]этилендиамин. Состав и структура модифицированных адсорбентов были подтверждены данными элементного состава, рентгеновской и ИК-спектроскопии. Удельная адсорбционная емкость модифицированных силикагелей по диоксиду углерода возрастала в среднем в 10-12 раз и достигала высоких значений 470-700 мкмол/г. Следует отметить, что указанные данные авторам удалось получить только при температуре десорбции 600°С, а в области температур ≤150°С десорбция практически не наблюдалась (отметим в скобках, что десорбцию осуществляли в потоке инертного газа). Конечный результат выглядит очень привлекательным, но его практические перспективы сомнительны. Характерно, что и другие публикации на эту тему связаны с модификацией исходных адсорбентов различными комбинациями органических аминов, поэтому трудно представить, что такая технология сможет составить конкуренцию абсорбционным технологиям с применением напрямую растворов аминов. Авторы [51] исследовали альтернативный процесс адсорбции диоксида углерода с применением в качестве адсорбентов активированных углей, полученных из различных целлюлозосодержащих отходов сельскохозяйственных производств. Экспериментальные значения величины энергии активации процесса (≤ 42 кДж/мол СО₂) свидетельствуют по мнению авторов о физическом характере адсорбции.

АБСОРБЦИЯ РАСТВОРАМИ АМИНОВ

Как уже отмечалось выше, наиболее распространенными представителями класса аминов в процессах очистки газовых смесей от диоксида углерода являются моноэтаноламин, диэтаноламин и метилдиэтаноламин. Отмечалось также, что применение этих аминов неизбежно связано с необходимостью

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Растворитель	Концентрация, мас. %, М	СО ₂ нагрузка, мол СО ₂ /мол амин	Растворитель	Концентрация, мас. %, М	СО ₂ нагрузка, мол СО ₂ /мол амин
МЭА	30; (2.5)	0.58, 0.79; (0.47)	Диэтилентриамин	(2.5)	1.83
ДЭА	30	0.50	Триэтилентетрамин	(2.5)	2.1
МДЭА	50; (2.0)	0.52; (0.97)	Тетраэтиленпентамин	(0.5)	3.03
АМП	30	0.80; 0.63	N-(2-Гидроксиэтил)этилендиамин	(2.5)	1.36
ТЭА	30	0,39; 0.27	N,N'-бис(2-Гидроксиэтил)этилендиамин	(2.5)	1.21
3-Амино-1-пропанол	(2.5)	0.83	Пиперидин	(0.5)	1.40
2-Амино-1-бутанол	(2.5)	1.34	2-Метилпиперидин	(0.5)	1.14
1-Амино-2-пропанол	30; (0.5)	0.54; (0.89)	4-Аминопиперидин	(0.5)	1.90
4-Амино-1-бутанол	30; (2.5)	0.59; 0.89	Пиперазин	(0.5)	1.30
5-Амино-1-пентанол	(2.5)	0.83	1-Метил пиперазин	(0.5)	1.19
Этиламин	(2.5)	0.69	<i>транс-</i> 2,5-Диметилпиперазин	(0.5)	1.36
Пропиламин	(2.5)	0,97	N-этилпиперазин	(1.0)	1.43
Бутиламин	(2.5)	1.07	2-(1-Пиперазинил)этиламин	(1.0)	1.90
<i>втор-</i> Бутиламин	(2.5)	0.85	2-(1-Пиперазинил)этан	(1.0)	0.90
Изобутиламин	(2.5)	0.73	Азетидин	(0.24)	2.43
N-пентиламин	(2.5)	0.90	1,4-Диазобицикло [2.2.2] октан	(2.5)	0.83
Гексиламин	(0.1)	2.36	4-(Диметиламино)-2-бутанол	(2.0)	0.98
Этилендиамин	(2.5)	1.28	4-(Дпропиламино)-2-бутанол	(2.0)	0.56
1,3-Диаминопропан	(2.5)	1.27	4-(Дибутиламино)-2-бутанол	(2.0)	0.35
1,2-Диаминопропан	(2.5)	1.16	4-[(2-Гидроксиэтил)(метил)амино]-2-бутанол	(2.0)	0.91
1,4-Диаминопропан	(2.5)	1.42	4-[(2-Гидроксилэтил)(этил)амино]-2-бутанол	(2.0)	0.95
Гексаметилендиамин	(1.5)	1.52	МДЭА	(2.0)	0.83
1,7-Диаминогептан	(2.5)	1.35	Соль аминокислоты (глицина)	(2.0)	0.32

Таблица 2. Перечень аминов-абсорбентов [52], а также концентрация амина и удельная нагрузка СО2

проведения десорбции СО2 при температурах ≥120°С, что приводит к увеличению расхода аминов (обусловленному их термической и термоокислительной деградацией), увеличению энергетических затрат на стадии десорбции и коррозии оборудования. Эти обстоятельства определяли направление активных поисков аминовых абсорбентов, которые являются более термостойкими и одновременно позволяющими понижать температуру десорбции. К настоящему времени известны результаты исследований по применению водных растворов более пятидесяти аминов, включая и довольно экзотические (табл. 2) [52]. Данные таблицы свидетельствуют не только о широте номенклатуры аминов, но также и об их возможностях по удельной нагрузке CO₂ (M_{CO2}/M_{амин}) при температурах абсорбции 22–40°С. Выборочные данные для аминов с прак-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

тически идеальной селективностью абсорбции CO₂/CH₄ 180–1000 (этилендиамин, диэтилентриамин) могут быть интересны при очистке природного газа. С точки зрения поиска термостойких аминов, в первую очередь представляют интерес так называемые стерически затрудненные амины, содержащие разветвленные заместители у атома азота.

Анализ литературы последнего десятилетия свидетельствует, что самым востребованным классом таких соединений являются различные пропаноламины и их комбинации с моноэтаноламином, метилдиэтаноламином и некоторыми другими реально применяемыми аминами [53–58]. В [53] представлены результаты исследований термоокислительной деградация водных растворов следующих аминов: 2-амино-2-гидроксиметил-1,3-пропандиола (АГМПД), пиперазина (Пз), 2-амино-1,3-пропандиола (ПД), смеси 2-амино-2-метил-1-пропанола (АМП), моноэтаноламина (МЭА) и водного раствора смеси (АГМПД + Пз), а также водных растворов этих же аминов в карбонизированной форме. Общий вывод из анализа приведенных данных состоит в том, что присутствие кислорода и диоксида углерода существенно влияет на степень термоокислительной деструкции различных аминов и их смесей. Так, установлено, что стерически затрудненные амины (АГМПД и АМП) в наибольшей мере устойчивы к термоокислительной деструкции, чем амины с линейными заместителями у атома азота. Однако эти же амины в некарбонизированной форме более подвержены термоокислительной деструкции. В то же время смеси с пиперазином, например, АГМПД, оказались более устойчивыми к термоокислительной деструкции. Поэтому водные растворы смеси 2-амино-2-гидроксиметил-1,3-пропандиола с пиперазином по мнению авторов могут быть использованы в качестве абсорбентов вместо растворов МЭА в процессах очистки различных газовых смесей от диоксида углерода. Авторы статьи [59] показали, что смеси третичных аминов – 2-(диметиламино)этанола и 3-диметиламно-1-пропанола - с первичными и вторичными аминами являются более активными абсорбентами с точки зрения нагрузки по диоксиду углерода, теплоты абсорбции и имеют более быструю кинетику абсорбции, чем метилдиэтаноламин.

В работе [55] исследована возможность улучшения абсорбции диоксида углерода с применением смесей аминов, включающих МЭА и различные третичные амины (третамин), такие как N,N-диметилэтаноламин (ДМЭА), N,N-диэтилэтаноламин (ДЭЭА) и 2-амино-2-метил-1-пропанол (АМП). Данные по скорости абсорбции диоксида углерода растворами указанных смесей оказались выше, чем у растворов соответствующих аминов, независимо от типа третичного амина в смеси. При этом наибольшая скорость наблюдалась для смеси состава $3M_{M o A}/3M_{\text{трет-амин}}$ и на нее практически не влиял тип третичного амина. Более того, скорость абсорбции СО2 для указанных смесей состава 3M_{МЭА}/3М_{трет-амин} практически не отличается от скорости абсорбции в растворе состава 5М_{МЭА} при аналогичной температуре и степени нагрузки по $\rm CO_2$. На основании полученных результатов авторы полагают, что оптимальным составом раствора абсорбента, обеспечивающим сочетание максимальной скорости абсорбции $\rm CO_2$ с его конечной концентрацией в насыщенном растворе, является смесь состава $\rm 3M_{MЭA}$ и $\rm 3M_{AM\Pi}$. Эффективность насыщения такого раствора диоксидом углерода выше, чем раствора с суммарной концентрацией $\rm 5M_{MЭA}$.

Эффективность АМП как абсорбента СО₂ была оценена и в работе [60], где представлены результаты сравнительных исследований процессов абсорбции и десорбции диоксида углерода растворами моноэтаноламина, диэтаноламина, метилдиэтаноламина и 2-амино-2-метил-1-пропанола. Десорбцию растворов исследовали в интервале температур 60-110°С в зависимости от удельной нагрузки по СО₂ в аппарате насадочного типа. Наиболее активным в процессе десорбции был раствор АМП с исходной нагрузкой 0.4М_{СО2}/М_{АМП} при температуре 110°С, скорость десорбции которого составила 85×10⁻³ ммол/с (в скобках отметим, что десорбция активировалась продувкой раствора потоком влажного азота). Очевидно, что водные растворы аминопропанолов, включая и их смеси с другими (уже широко известными) аминами, в последние годы являются популярными объектами исследований. Так, Wang T. и Jens K.J. [61-63] провели серию работ, посвященных процессам абсорбции, десорбции и деградации как самого АМП так и его смесей с другими аминами, в т.ч. моноэтаноламином и пиперазином. Особняком, на наш взгляд, стоит публикация [57], в которой представлены результаты исследований процессов абсорбции и десорбции диоксида углерода растворами АМП, проведенных на пилотной установке (табл. 3 и 4).

Привлекает внимание очень высокое соотношение высоты насадки к диаметру – 30 раз (обычно не превышает значения 5–10 раз) [11].

Температура в абсорбере находится на уровне 45–50°С. В десорбере температура составляет около 118°С в кубовой части и стабилизируется на значениях $\approx 100-102$ °С на высоте насадки около 4 м. Здесь привлекают внимание два обстоятельства. Первое – превышение потерь на стадии абсорбции за счет деградации АМП, второе – значительные потери АМП на стадии абсорбции за счет эмиссии (унос амина с отходящим очищенным газом). Все

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Аппараты пилотной установки (насадочные)	Абсорбер	Десорбер
Диаметр, м	0.15	0.10
Высота насадки	4.36	3.89
Насадка	«Sulzer Mellapak 250Y»	«Sulzer Mellapak 250Y»
$T_{\Pi\Pi}, V_{\Pi\Pi\Pi} - 0.019 \text{ m}^3$	Структурированная (удельная поверхность	Структурированная (удельная
	250 м ² /м ³), S насадки = 4.75 м ²	поверхность 250 м ² /м ³)

Таблица 3. Характеристики насадочных аппаратов – абсорбера и десорбера [57]

Таблица 4. Потери от деградации и эмиссии АМП в процессах абсорбции и десорбции

	Параметры	Единица измерения	Абсорбция	Десорбция	Всего
	Деградация				
	АМП	кг/т CO ₂	2.09×10 ⁻³	8.10×10 ⁻⁴	2.90×10 ⁻³
В том	частей ацетона	_	1.34×10 ⁻⁶	1.36×10 ⁻⁶	2.70×10 ⁻⁶
числе	4-оксазолидинон	_	2.7×10 ⁻⁶	2.65×10 ⁻⁶	5.35×10 ⁻⁶
	2,4-лутидин	-	4.24×10 ⁻⁴	4.29×10 ⁻⁶	4.26×10 ⁻⁴
		Эмиссия			
	АМП	кг/т CO ₂	1.25×10^{-3}	2.45×10 ⁻⁶	1.25×10^{-3}
В том	частей ацетона	_	7.88×10 ⁻⁹	1.70×10^{-15}	7.88×10 ⁻⁹
числе	4-оксазолидинон	-	1.56×10 ⁻⁸	3.37×10 ⁻¹⁵	1.56×10 ⁻⁸
	2,4-лутидин	-	1.11×10 ⁻⁵	1.90×10 ⁻⁸	1.11×10^{-5}

эти данные серьезно отличаются от известных данных по МЭА, в первую очередь это относится к потерям при десорбции, которые в десятки раз ниже известных данных для МЭА. Авторы объясняют это маломасштабностью эксперимента и полагают, что необходимы исследования с применением более крупных аппаратов.

И, наконец, следует отметить, что есть данные о попытках применения в качестве абсорбентов и соединений, не относящихся к классу алканоламинов. Например, в [64] представлены результаты исследования по применению в качестве абсорбента растворов натриевой соли глицина. Исходное соображение состоит в том, что такой абсорбент (соль аминоуксусной кислоты) исключит его потери за счет уноса как на стадии абсорбции так и десорбции. На основе данных лабораторных исследований очистки дымового газа с применением растворов различной концентрации была сделана попытка реализации этого процесса в промышленных условиях на ТЭЦ в городе Dürnrohr (Австрия), исходя из полученных лабораторных данных по снижению энергозатрат. Применяли водные растворы с концентрацией глицината натрия 15, 25 и 40 мас. %. Однако подтвердить лабораторные результаты в

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

части снижения энергопотребления и удельного расхода абсорбента (7–8 л/м³) не удалось. Лучшим абсорбентом оказался 40%-ный раствор МЭА, исследованный в тех же условиях.

Применение солей глицина для этих же целей описано и в патенте [65]: «Поглотительный раствор для абсорбции диоксида углерода и способ ускорения абсорбции посредством диоксида германия». Водный раствор содержит абсорбент диоксида углерода на основе солей аминокислоты и добавку, активирующую скорость абсорбции, которая представляет собой, например, диоксид германия. В процессе абсорбции диоксид германия оказывает каталитическое действие на стадии реакции диоксида углерода с солью аминокислоты. Концентрация соли аминокислоты составляет 30%, а соотношение концентраций между солью аминокислоты и диоксидом германия находиться в интервале (мас. %): 99.9/0.1-90.0/10.0. По мнению авторов, преимущество предлагаемого способа состоит и в том, что абсорбенты - соли аминокислот - нелетучи, в то время как гетероциклические амины и алканоламины летучи и сбрасываются в окружающую среду вместе с очищенным дымовым газом (унос), что ведет к их потере и нежелательному загрязнению окружающей среды. И, наконец, появились сообщения о применении в качестве абсорбентов соединений класса амидинов [66, 67, 68]. В [66] синтез полиамидина осуществляли в два этапа. На первом этапе [реакция (3)]



αω-диамина (23.8 ммол), ортоэфира смесь (25 ммол) и р-крезола (20 ммол, растворитель) нагревается в реакторе с мешалкой и под азотной подушкой в течение 20 мин при 80°С. Затем температура повышается до 140°С и перемешивание продолжается в течение двух часов для удаления образующихся при поликонденсации спиртов R₃OH. После чего давление в реакторе понижают до 0.2 кПа и в течение одного часа смесь выдерживают при 180°С. Финальная процедура – удаление *п*-крезола – проводится при температуре 200°С. Полученный таким образом олигоамидин используется на втором этапе для синтеза полиамидина методом сополиконденсации с, например, полиэтиленгликолем ([(CH₂)_mO]_n [(CH₂)₂]) по реакции (4):



Фрагменты полиэтиленгликоля в макромолекулах полиамидинового абсорбента обеспечивают его пластичность (см. значения Тg в табл. 5).

С применением полученных полиамидинов было проведено несколько циклов абсорбции–десорбции CO₂ в течение 1500 мин. Механизм процесса абсорбции представлен реакцией (5):

Таблица 5. Состав и свойства полиамидинов

№ п/п	R ₁	R ₂	R ₃	Mn	Tg, °C
1	(CH ₂) ₆	Me	Et	2740	6
2	(CH ₂) ₆	Et	Me	6260	0
3	$(CH_2)_{6}$	<i>i</i> -Pr	Me	3910	-11
4	(CH ₂) ₆	Ph	Me	2160	14
5	$[(CH_2)_2O]_2$	Ph	Me	5730	1
	$(CH_{2})_{2}$				



Абсорбцию проводили при 40°С, а десорбцию – при 80°С при постоянной продувке системы азотом. Степень извлечения СО2 устойчиво составляла ~80%, что обеспечивает преимущество перед аминами и амидинами с низкой молекулярной массой при получении стабильных и регенерируемых абсорбентов диоксида углерода. Данные аналогичного характера были представлены и в [67]. В этой работе исследовали абсорбцию СО2 с применением не линейных, а циклических амидинов, содержащих силатранильные (2,8,9-триоксасилатрициклоундекановые) группы на основе триэтаноламинов. Абсорбцию проводили при 25°С, а десорбцию - при 60°С, причем десорбцию проводили в условиях сдувки СО2 аргоном. Одновременно было показано, что пятичленные циклические амидины, содержащие силатрановые группы типа $R-Si(OCH_2 CH_2)_3N$, также абсорбируют CO₂ в указанных условиях, хотя и не столь активно. И, напротив, ациклические амидины с силатрановыми группами вообще не поглощают СО2. И, наконец, в [68] было показано, что амидины циклической структуры реагируют с диоксидом углерода с образованием (только в присутствии хотя бы следов воды) устойчивого цвиттерион-аддукта с последующим преобразованием его в бикарбонат амидина

(подтверждено данными ИК-спектроскопии) по реакции (6):



В отсутствие следов воды реакция не идет. Подобные попытки найти замену классу алканоламинов столь экзотическими и недешевыми абсорбентами (сегодня 0.1 л линейного амидина стоит около 4 \$, т.е. ~40 тыс. \$/т) лишний раз свидетельствуют об остроте проблемы.

МЕМБРАННЫЕ КОНТАКТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ АБСОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Энергичное развитие мембранных технологий предопределило активизацию исследований возможности реализации процессов абсорбции-десорбции диоксида углерода с применением мембранных контакторов. Априори такие аппараты имеют в разы более высокие значения величин удельной поверхности контакта на единицу объема. Еще одно существенное преимущество таких аппаратов состоит в том, их конструкция обеспечивает возможность независимого управления потоками жидкости и газа, что невозможно в случае аппаратов колонного типа, где происходит смешение фаз. Впервые идея применить мембранный контактор с половолоконной мембраной из полипропилена была предложена еще в 1985 г. [69, 70] для удаления диоксида углерода. За прошедшие с тех пор три с половиной десятка лет эта проблема превратилась в самостоятельное направление, которое сегодня включает две обширные ветви - мембранные контакторы с мембранами на основе органических (включая элементоорганические) полимеров и мембранные контакторы на основе керамических мембран. О популярности этого направления свидетельствует, например, и такой факт: в течение одного года (июль и декабрь 2019 г.) опубликованы два обзора на эту тему, содержащих ссылки на 350 публикаций.

Мы остановимся на некоторых публикациях, которые определяют, на наш взгляд, алгоритм ис-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

следований и успех этого направления. Типичная публикация работа содержит все характерные этапы исследований [71].

Выбор материала. Сначала были выбраны плоские (листовые) мембраны по 10 образцов коммерчески доступных плоских мембран на основе 4 различных типов полимеров, а именно: полипропилена (ПП), поливинилдиенфторида (ПВДФ), политетрафторэтилена (ПТФЭ) и нейлона. Для этих мембран были определены газопроницаемость (N₂, СО₂) и краевой угол смачивания для исходных образцов и после выдержки в 30%-ном растворе моноэтаноламина в течение 2 мес. при температурах 293.15, 313.15 и 353.15 К. Было установлено, что ПТФЭ (5 образцов) показал отличную стабильность во времени по газопроницаемости и несмачиваемости при температурах 313.15 и 353.15 К. ПП (один образец) и ПВДФ (три образца) были устойчивы лишь при 313.15 К и заметно деградировали при 353.15 К. Нейлон оказался нестабильным во всем диапазоне температур. Для дальнейших исследований были выбраны половолоконные мембраны из ПТФЭ.

Модули. С применением полых волокон из ПТФЭ были изготовлены лабораторный и пилотный модули для проведения исследований процесса абсорбции. Параметры аппаратов представлены в табл. 6.

Удельная поверхность для пилотного аппарата составила 1329 м²/м³. Напомним, что для насадочного абсорбера, описанного выше (стр. 16 [57]), оснащенного современной насадкой «Sulzer Mellapak 250У», удельная поверхность составляет всего лишь 250 м²/м³. Методом ртутной порометрии было установлено, что внутренняя поверхность волокон содержит макропоры размером 1-10 мкм (средний размер при этом составлял 5-6 мкм, а средняя пористость 0.28 мл/г). Параметры проведения экспериментов: лабораторный модуль скорость подачи абсорбента до 0.05 л/мин, газа -3 л/мин; пилотный модуль - 0.5-3.3 л/мин и 5-30 л/мин соответственно. Общая рабочая поверхность мембран в пилотном модуле 11.5 м². С применением таких установок авторы верифицировали разработанные модели процесса абсорбции. Результаты экспериментов показали, что модель, предназначенная для описания процесса в лабораторном абсорбере, оказалось корректной. В то

Тип	Лабораторный контакто	Пилотный контактор	
Параметры модуля	Диаметр, <i>D</i> _{вн} , м	1.24×10 ⁻²	0.105
	Длина, <i>L</i> эффективная, м	0.30	0.88
	Длина, <i>L</i> общая, м	0.35	1.0
	Число волокон 119		8521
	Удельная поверхность, м ² /м ³		1329
Параметры волокна	Диаметр <i>D</i> _{вн} , м	4.30×10 ⁻⁴	4.30×10 ⁻⁴
	$D_{ m Hap}$, м	8.70×10 ⁻⁴	8.70×10^{-4}
	Пористость	0.336	0.336

Таблица 6. Параметры контакторов

же время результаты экспериментов на пилотной установке оказались неадекватными. По мнению авторов, это объясняется тем обстоятельством, что предложенная ими плоская 2D модель процесса не учитывает распределение потоков внутри и вокруг волокон пилотного аппарата и нуждается в доработке.

В отличие от приведенного примера в большинстве работ рассматриваются проблемы применения мембранных контакторов и на стадии десорбции. Так, в [72] исследована возможность применения половолоконных мембранных контакторов при абсорбционной очистке технологических потоков от СО₂ водными растворами алканоламинов как на стадии абсорбции, так и на стадии десорбции. В качестве материала мембран (в первую очередь с точки зрения термостойкости) рассматривали политриметилсилилпропин и политетрафторэтилен (ПТФЭ). Выбрали последний, как более приемлемый по цене. Было проведено моделирование процессов абсорбции и десорбции на основе экспериментальных данных, полученных на лабораторной установке. Результаты показали возможность уменьшения удельной степени объема аппаратов приблизительно в 4 раза (по сравнению с аппаратами насадочного типа) как на стадии абсорбции, так и десорбции с применением сухих мембран при линейной скорости подачи раствора абсорбента 10⁻⁴–10⁻³ м/с. Применение таких контакторов на стадии десорбции диоксида углерода из насыщенного раствора амина может быть возможным лишь при наличии мембран, устойчивых при температурах выше 120°С к действию компонентов абсорбционных растворов, включая ТСС. При этом отмечается, что качество полых волокон (материалы волокон, соотношение внутреннего и внешнего диаметров, наличие-отсутствие пористости) и технологические параметры процесса (скорости потоков, температуры) должны исключить возможность капиллярной конденсации паров воды, что может привести к изменению состава раствора абсорбента и необходимости постоянной корректировки этого состава. Однако, главный параметр, исключающий перспективность рассмотренной технологии, состоит в том, что она предусматривает все те же минимум 120°С на стадии регенерации МЭА. В большинстве работ этот недостаток предлагается устранить, обеспечив движущую силу процесса выделения абсорбированного диоксида углерода применением вакуума, либо продувки десорбируемого СО2 инертными газами (азот, или даже аргон). Таких публикаций много, они представлены, например, в подробном и объемном обзоре [52]. В качестве типичного примера приведем уже давнюю публикацию [73], в которой описана интенсификация десорбции СО2 из раствора, карбонизированного МЭА путем продувки током азота. Применение вакуума при десорбции СО₂ в мембранном контакторе представлено, например, в [74] на примере карбонизированного раствора МЭА, или в [75] – для растворов ДЭА, а в [76] на примере карбонизированного раствора МДЭА. Как правило, давление в межволоконном пространстве контактора составляло 10-35 кПа.

Интересный подход к проблеме был изложен в работе [77]. Авторы поставили задачу выяснить, как влияют продукты термоокислительной деградации МЭА, такие как щавелевая, уксусная и муравьиная кислоты (компоненты TCC) на работу мембранного контактора с половолоконными мембранами из полипропилена на стадии абсорбции. Когда ПП половолоконную мембрану, предварительно подвергнутую воздействию продуктов разложения амина, используют в мембранном контакторе абсорбции газа, скорость массопереноса СО₂ снижается по сравнению с применением неэкспонированного предварительно ПП-волокна. Было обнаружено, что присутствие щавелевой кислоты снижает скорость массопереноса СО₂ в МЭА, за которой следует муравьиная кислота, а затем уксусная кислота. Авторы считают, что эти кислоты адсорбируются в ПП, изменяя свойства поверхности и уменьшая гидрофобность мембраны. Это, в свою очередь, увеличивает степень смачивания пор мембраны. Циклические эксперименты с применением мембранного контактора-десорбера и раствора, карбонизированного МЭА, содержащего компоненты ТСС, показали, что смачивание пор мембраны увеличивается на 22-31% после 69 ч непрерывного эксперимента. Данные электронной и рентгеновской спектроскопии ПП мембран до и после экспонирования в компонентах ТСС показали, что увеличение смачивания может быть обусловлено как морфологическими так и химическими изменениями в мембране.

В работах [78, 79] описаны процессы сорбциидесорбции в контакторах с капиллярными мембранами. В [80] теми же авторами представлен необычный вариант применения мембранного контактора, а именно, реализация стадий абсорбции диоксида углерода и его последующей десорбции в одном мембранном контакторе. В качестве абсорбента применяли водные растворы аминов (моноэтаноламин, диэтаноламин, 2-метиламино-этанол и 2-амино-2-метил-1-пропанол). Контактор был оснащен ультрафильтрационными мембранами из полиэфирсульфона. На стадии абсорбции внутрь волокон (напорная сторона) подавался раствор абсорбента и модельный газ: смесь СО₂ (5–15 об. %) и остальное N₂). Внутри волокон поддерживалось атмосферное давление, а снаружи (в корпусе контактора) остаточное давление составляло 10-27 кПа. По утверждению авторов, через некоторое время (0.28 с) после смешения потоков и движения их внутри волокна снизу-вверх при температуре 60°С начинается процесс десорбции. По всей высоте контактора диоксид углерода диффундирует через пористую стенку в межволоконное пространство. Одновременно туда же перетекает и некоторое количество абсорбента. Таким образом извлекается 76% диоксида углерода. Основная масса абсорбента, содержащая 24% СО₂, возвращается

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 3. Схема процесса с совмещением процессов абсорбции/десорбции в одном аппарате.

в рецикл. Удельный поток извлекаемого диоксида углерода составлял 1.1×10^{-3} см³/см²·с·см Hg. Эти параметры выделения диоксида углерода были неизменны в течение 4 мес. На рис. 3 представлено схематическое изображение реализации на примере одного волокна. К сожалению, авторы не показали, каким образом можно избежать перетекания раствора амина вместе с диоксидом углерода в межволоконное пространство и масштаба этого процесса.

Еще один пример, заслуживающий внимания, представлен в работе [81], где описан метод формования половолоконных мембран из полисульфона и представлены параметры мембранного контактора, оснащенного полученными мембранами. Формование половолоконных мембран проводили с применением раствора полисульфона в водном N-метилпирролидоне с добавлением 2% этанола. Главное преимущество полученных таким образом полых волокон состоит в том, что они имеют повышенные значения общей пористости (74.9%), но меньшие значения размера пор (Ø_{ср} – 19.3 нм против 24.5 нм). С применением таких волокон были изготовлены контакторы для исследования абсорбции диоксида углерода водным раствором моноэтаноламина и последующей десорбции карбонизированного раствора. Краткая характеристика модулей: внутренний диаметр 15 мм, высота – 250 мм, число волокон 30. Параметры волокон, мм: внутренний диаметр 0.45-0.50; наружный 0.9-1.0; эффективная длина

Параметры	Модуль 1	Модуль 2	Модуль 3
Диаметр <i>D</i> модуля, см	1.27	1.27	1.27
Диаметр <i>d</i> наружный волокна, см	0.11	0.20	0.11
Диаметр <i>d</i> внутренний волокна, см	0.08	0.16	0.08
Количество волокон	20.00	10.00	35.00
Рабочая длина волокна, см	18.00	18.00	18.00
Сечение модуля, см ²	1.27	1.27	1.27
Сечение потока жидкости, см ²	0.10	0.20	0.18
Сечение потока газа, см ²	1.08	0.95	0.95
Пористость	0.86	0.75	0.75
Удельная поверхность, м ² /м ³	431.00	472.00	806.00

Таблица 7. Параметры полых волокон и модулей [84]

180. Общая поверхность контакта ~85 см². Оптимальные параметры работы контактора в процессе абсорбции были достигнуты при скорости течения раствора МЭА 300 мл/мин и скорость абсорбции СО₂ составила 3.9×10⁻³ мол/м²⋅с, а при десорбции – при скорости подачи насыщенного раствора 200 мл/мин – 2.0×10⁻⁴ мол/м²⋅с.

Следует отметить, что в последние годы становятся актуальными и половолоконные контакторы с применением полых волокон из керамических материалов. Это объясняется их термической и химической стабильностью, а также механической прочностью. В [82] мембранные контакторы с керамическими полыми волокнами были применены для десорбции СО2 из насыщенных растворов МЭА при высоких температурах, когда полимерные мембраны неприемлемы. Керамические половолоконные мембраны на основе оксидов алюминия формовали при температуре 1400°С, они обладают высокой прочностью и гидрофобностью. Подробности изложены в [83, 84]. Эксперимент по десорбции проводили с применением водного раствора МЭА (концентрация 2.5 М/л), концентрация CO_2 составляла $0.45M_{CO_2}/M_{M \to A}$.

Характеристики модулей и керамических волокон представлены в табл. 7.

Исследования процесса десорбции показали, что такие проблемы как захлебывание или нагрузка по газу при использовании контакторов отсутствуют, поскольку потоки газа и жидкости разделены мембраной. Эффективность модуля характеризовали как высоту теоретической тарелки «НТU». Для половолоконного модуля «НTU» зависит от нескольких величин, а именно от скорости потока жидкости, значения коэффициента массопереноса и удельной поверхности. Модуль 3, имеющий самые высокие значения удельной поверхности и фактора упаковки, оказался наиболее эффективным, поскольку сопротивление массопереносу в жидкой фазе для этого модуля оказалось ниже, чем в других, где оно достигало 90% от общего значения. В изученных контакторах объединены лучшие параметры полых волокон (высокие удельные поверхности) и высокая химическая и термическая стабильность, характерная для керамики.

В [85] представлены интересные результаты исследований влияния размера пор и толщины стенки коммерческих микрофильтрационных (МФ) половолоконных мембран, а также керамических половолоконных мембран из оксида алюминия (глинозем), изготовленных авторами в рамках цитируемой работы, на скорость десорбции СО2 из карбонизированного раствора моноэтаноламина. В качестве рабочей жидкости применяли 30% водный раствор МЭА со степенью карбонизации $0.5M_{CO_2}/M_{M \rightarrow A}$. Исходный раствор подавался внутрь половолоконных мембран при атмосферном (98 кПа) давлении, остаточное давление в корпусе модуля (выход диоксида углерода) составляло 1-40 кПа. Температура во всех экспериментах была 40°С скорость подачи раствора составляла 300 мл/мин. В табл. 8 представлены характеристики половолоконных мембран, исследованных в работе.

Здесь следует отметить, что коммерческие МФ мембраны отличаются только размером пор при полной идентичности геометрических размеров, а полученные в цитируемой работе – отличаются и размерами геометрических параметров. Влияние этих различий иллюстрируется данными рис. 4 и 5.

	Лиаметр пор	Толщина	Диаметр	Диаметр	Пористость.	Длина
Название мембран	мембран мкм	мембран,	внутренний,	наружный,	0/0	эффективная,
	Memopuli, MKM	MM	MM	MM	70	MM
МΦ	0.2 ^a	1.5	7.0	10.0	35.0 ⁶	65
МΦ	0.5 ^a	1.5	7.0	10.0	35.0 ⁶	65
МΦ	1.0 ^a	1.5	7.0	10.0	35.0 ⁶	55
Получена согласно	1.6	1.8	8.0	11.6	35.7	52
работев (тонкая)						
Получена согласно	1.6	2.9	8.0	13.8	30.8	62
работе ^в (толстая)						

Таблица 8. Характеристики половолоконных мембран

^а Коммерческие мембраны.

⁶ Приведены значения по наружной части трубок.

^в Согласно «Мембранной Терминологии» это трубчатые мембраны.

Анализ этих данных свидетельствует, что в случае МФ мембран наибольший перенос CO_2 наблюдается для мембраны с меньшим диаметром пор (0.2 мкм), в то время как два образца с большими размерами пор имеют практически одинаково более низкие значения (рис. 4). Более того, в экспериментах с мембраной МФ 0.2 наблюдалось пенообразование на наружной поверхности мембраны при разности давлений 94 кПа, что указывает на то, что десорбция CO_2 происходит уже внутри пор мембранной стенки. Поскольку все МФ мембраны отличаются только размером пор, в порах наименьшего диаметра создается наибольшая поверхность контакта между материалом мембраны и насыщенным раствором. Таким образом, скорость десорбции CO₂ зависит не только (и не столько) от диаметра пор, сколько от интегральной их характеристики – поверхности контакта «раствор–мембрана», а, следовательно, еще и толщины мембраны, в данном случае от толщины ее стенки. Данные по десорбции диоксида углерода с применением толстостенных мембран, полученных в этой работе (рис. 5), подтверждают это. Более того, очевидно, что такие мембраны обеспечивают скорость



Рис. 4. Скорость десорбции СО₂ для МФ-мембран.



Рис. 5. Скорость десорбции СО₂ для мембран согласно работе.

Vanaumanuariuu maaaaaa	Содержание МЭА в водном растворе, мас. % (моль/л)		
ларактеристики процесса	23 (3.77)	17.0 (2.78)	
Нагрузка CO ₂ исходного раствора, г/л	60.0	60.0	
Нагрузка CO ₂ после десорбции г/л	33.0	20.0	
Степень удаления СО ₂ , %	45.0	66.6	

Габлица 9. Результаты промышленных испытаний десорбера тарельча

Таблица 10. Эффективность десорбции СО2 из карбонизированных растворов МЭА различной концентрации [87]

Vanavaanuatuuu unauaaaa: uaaano	Содержание МЭА в водном растворе, мас. % (моль/л)			
Характеристики процесса. десороция CO_2 при $T = 90$ С		7.5 (1.23)	12.0 (1.97)	30.0 (4.92)
Нагрузка СО ₂ исходного раствора	г/л	40.90	65.10	125.60
	моль CO ₂ /моль МЭА	0.74	0.74	0.58
Нагрузка CO2 после десорбции	г/л	15.00	14.00	69.00
	моль CO ₂ /моль МЭА	0.27	0.16	0.32
Степень удаления СО ₂ , %		62.50	78.50	45.00

десорбции CO_2 на 1–2 порядка выше, чем у МФ-мембран.

Рассмотренные варианты применения мембранных половолоконных контакторов в процессах абсорбции и десорбции диоксида углерода водными растворами аминов позволяют сделать некоторые общие выводы. В отличие от типичных мембранных процессов, например, газоразделения, материал для мембранных контакторов рассматриваемого назначения не должен обладать селективной газопроницаемостью. Более того, в этом случае предпочтительными являются пористые мембраны с асимметричной структурой: микропористый несущий слой (условно с порами микроразмеров на наружной поверхности полого волокна) и тонкопористый (условно с порами ультраразмеров на внутренней поверхности). Такая конструкция половолоконной мембраны позволяет отделять газовую фазу от жидкой в условиях возрастающей поверхности межфазного контакта, что обеспечивает достаточную величину газового потока. Важным преимуществом половолоконных контакторов является и то обстоятельство, что в отличие от применяемых массообменных аппаратов насадочного или тарельчатого типа, в контакторах жидкий и газовый потоки разделены, что является важным технологическим преимуществом. С точки зрения материалов полых волокон, наилучшим является политетрафторэтилен, благодаря высокоустойчивой несмачиваемости. Так, в [86] сообщалось, что волокна из ПТФЭ сохраняют устойчивость в течение 24 недель, т.е. почти полгода. Но у этого материала имеются два недостатка: он дорог и, кроме того, есть серьезные проблемы при формовании из него волокон малого диаметра, поскольку этот материал нерастворим. Наибольший интерес представляют разделительные элементы из керамических материалов, благодаря, в первую очередь, их высокой термостойкости и технологичности применения.

В заключение необходимо представить еще одно направление модернизации технологии десорбции раствора карбонизированного абсорбента. В [11, стр. 285] приведены данные по десорбции диоксида углерода из насыщенных диоксидом углерода растворов моноэтаноламина производительностью 360 м³/ч. Процесс проводили в промышленном десорбере тарельчатого типа диаметром 3.0 м и высотой около 10 м. Были исследованы два раствора с концентрацией МЭА 23% и 17%. Температурные параметры работы десорбера были следующие: насыщенный раствор – 78°C, температура в кубовой части – 115°C температура верхней части – 102°C. Результаты представлены в табл. 9.

Приведенные результаты интересны тем, что для 23%-ного раствора МЭА характерна та же степень удаления СО₂, что и для 30%-ного [10, 12]. Но в случае 17%-ного раствора МЭА степень удаления почти в 1.5 раза выше. Влияние концентрации растворов МЭА на эффективность процесса декарбонизации было изучено в [87]. Полученные результаты представлены в табл. 10.

	Температура °С							
$^{lpha}_{ m CO_2}/M_{ m M\Im A}$	80	90	100	110	120			
	12% (1.97 М/л) МЭА							
0.12	0.193	0.441	0.965	1.97	3.93			
0.72	358.8	484.0	652.2	901.2	1188			
	15% (2.26 М/л) МЭА							
0.12	0.180	0.441	1.11	2.54	5.56			
0.70	350.6	462.2	623.5	860.7	1135			
	30% (4.91 М/л) МЭА							
0.2	0.359	0.750	1.60	3.35	6.53			
0.5 ^a	58.19	103.5	188.3	298.4	495.3			

Таблица 11. Равновесное давление CO₂ (кПа) над водными растворами МЭА различной концентрации и степени карбонизации (взято из [88])

^а Максимальное применяемое значение.

Сопоставление данных табл. 9 и 10 позволяет сделать вывод, что уменьшении концентрации МЭА в растворе абсорбента позволяет увеличить степень десорбции диоксида углерода даже при 90°С. Более того, этот эффект наблюдается при более низкой температуре десорбции и наиболее выражен в случае 12%-ного раствора МЭА. Эти данные хорошо согласуются со значениями величин равновесного давления диоксида углерода над растворами МЭА различной концентрации и степени карбонизации табл. 11.

Полученные результаты авторы объясняют образованием в концентрированных (> 20%) растворах МЭА надмолекулярных структур (мицеллярного типа) состава [МЭА–СО₂–H₂O] с наличием водородных связей. Поэтому десорбции диоксида углерода предшествует стадия разрушения этих структур, что увеличивает затраты энергии и, следовательно, необходимость применения высоких (≥ 115°C) температур.

Сделанный анализ проблемы оптимизации очистки различных газовых смесей методом абсорбции диоксида углерода растворами аминов позволяет предположить, что успех может быть достигнут расширением ассортимента применяемых аминов при одновременном снижении их концентрации и реализации процессов адсорбции/десорбции в мембранных контакторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа публикаций главным образом последнего десятилетия, посвященных оптимиза-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ции методов декарбонизации насыщенных диоксидом углерода абсорбционных водных растворов различных аминов можно выделить следующие направления реализации этих процессов.

Расширение круга применяемых аминов с позиций увеличения их термостабильности. На этом направлении очень популярны исследования растворов т.н. «стерически» затрудненных аминов, содержащих в качестве заместителей у атома азота пропильные радикалы изостроения а также их комбинации с традиционно применяемыми моно-, диэтанол- и метиддиэтаноламинами. Следует также отметить, что амины с практически идеальной селективностью поглощения CO₂/CH₄ 800–1000 могут оказаться востребованными при очистке природного газа.

Актуальной становится тема аппаратурного оформления процессов абсорбции–десорбции с применением мембранных контакторов двух типов – половолоконных и трубчатых. Эти аппараты имеют в разы более высокие значения величин удельной поверхности контакта на единицу объема, чем насадочные, а их конструкция обеспечивает возможность независимого управления потоками жидкости и газа, что невозможно в случае аппаратов колонного типа, где происходит смешение фаз.

Предпочтительными являются пористые мембраны с асимметричной структурой: микропористый несущий слой (условно с порами микроразмеров на наружной поверхности полого волокна) и тонкопористый (условно с порами ультраразмеров на внутренней поверхности). Такая конструкция половолоконной мембраны позволяет отделять газовую фазу от жидкой в условиях возрастающей поверхности межфазного контакта, что обеспечивает достаточную величину газового потока.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Новицкий Эдуард Григорьевич ORCID: http:// orcid.org/0000-0001-9009-2073

Баженов Степан Дмитриевич ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-2010-5294

Волков Алексей Владимирович ORCID: http:// orcid.org/0000-0003-4524-4597

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- British Petroleum Statistical Review of World Energy // 2019. P. 2.
- Inventory of US Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990–2015 // United States Environmental Protection Agency: Washington, DC. 2017.
- Psarras P.C., Comello S., Bains P., Charoensawadpong P., Reichelstein S., Wilcox J. Carbon capture and utilization in the industrial sector // Environ. Science Technology. 2017. V. 51. № 19. P. 11440–11449. https://doi. org/10.1021/acs.est.7b01723
- 4. Bottoms R.R. Process for separating acidig gases // Patent US № 1783901. 1930. P. 1–6.
- Bailey B.W., Feron P.H.M. Post-combustion decarbonisation processes // Oil & Gas Science and Technology. 2005. V. 60. № 3. P. 461–474. https://doi.org/10.2516/ ogst:2005028
- Liang Z., Rongwong W., Liu H., Fu K., Gao H., Cao F., Zhang R., Sema T., Henni A., Sumon K., Nath D., Gelowitz D., Srisang W., Saiwan C., Benamord A., Al-Marri M., Shi H., Supap T., Chan C., Zhou Q., Abu-Zahra M., Wilson M., Olson W., Idem R., Tontiwachwuthikul P. Recent progress and new developments in postcombustion carbon-capture technology with amine based solvents // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. Review. 2015. V. 40. P. 26–54. https://doi.org/10.1016/j. ijggc.2015.06.017

- Sreenivasulu B., Gayatri D.V., Sreedhar I., Raghavan K.V. A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies // Renewable Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 41. P. 1324–1350. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.029
- Abu-Zahra M.R.M., Niederer J.P.M., Feron P.H.M., Versteeg G.F. CO₂ capture from power plants Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine // Intern. J. of Greenhouse Gas Control. 2007. V. 1. P. 135–142. https://doi.org/10.1016/ S1750-5836(06)00007-7
- Wang T., Hovland J., Jens K.J. Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture // J. of Environ. Science. 2015. V. 27. P. 276–289. https:// doi.org/10.1016/j.jes.2014.06.037
- Rochelle G.T. Amine scrubbing for CO₂ capture // Science. 2009. V. 325. № 5948. P. 1652–1654. https:// doi.org/10.1126/science.1176731
- Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л. Получение технологического газа в производствах аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов. Теоретические основы, технология, катализаторы, оборудование, системы управления. М.: ISBN 978-5-98801-33-3, 2011. 285 с.
- Davis J., Rochelle G. Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions // Energy Procedia. 2009. V. 1. P. 327–333. https://doi. org/10.1016/j.egypro.2009.01.045
- Dutcher B., Fan M., Russell A.G. Amine-based CO₂ capture technology development from the beginning of 2013 // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. № 4. P. 2137–2148. https://doi.org/10.1021/ am507465f
- Moser P., Schmidt S., Stahl K. Investigation of trace elements in the inlet and outlet streams of a MEAbased post-combustion capture process results from the test programme at the Niederaussem pilot plant // Energy Procedia. 2011. V. 4. P. 473–479. https://doi. org/10.1016/j.egypro.2011.01.077
- Butwell K.F., Kubek D.J., Sigmund P.W. Alkanolamine treating // Hydrocarbon Processing. 1982. V. 61. № 3. P. 108. OSTI: 5220672.
- 16. Thompson G.J., Frimpong R., Remias J.E., Neathery J.K., Liu K. Heat stable salt accumulation and solvent degradation in a pilot-scale CO₂ capture process using coal combustion flue gas // Aerosol and Air Quality Research. 2014. V. 14. P. 550–558. https://doi. org/10.4209/aaqr.2013.05.0150
- 17. *Kohl A., Nielsen R.* Gas Purification. Fifth Ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1993. P. 41–186.
- Gouedard C., Picq D., Launay F., Carrette P.L. Amine degradation in CO₂ capture. I. A review // Intl. J. of

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

306

Greenhouse Gas Control. 2012. V. 10. P. 244–270. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.06.015

- Dumee L., Scholes C., Stevens G., Kentish S. Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A review // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2012. V. 10. P. 443–455. https://doi.org/10.1016/j. ijggc.2012.07.005
- Nielsen R.B., Lewis K.R., McCullough J.G., Hansen D.A. Corrosion in refinery amine systems // NACE Intl., Corrosion 95. 1995. Paper № 571. P. 1–26. OSTI: 128737.
- Soosaiprakasam I.R., Amornvadee V. Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO₂ capture process // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2008. V. 2. P. 553–562. https://doi.org/10.1016/j. ijggc.2008.02.009
- Veldman R.R. Alkanolamine solution corrosion mechanisms and inhibition from heat stable salts and CO₂ // NACE Intl., Corrosio. 2000. Paper № 496. P. 1–13.
- Vazquez R.C., Rios G., Trejo A., Rincon R.E., Uruchurtu J., Malo J.M. The effect of diethanolamine solution concentration in the corrosion of steel // NACE Intl., Corrosion. 2000. Paper № 696. P. 1–11.
- 24. Tanthapanichakoon W., Veawab A., McGarvey B. Electrochemical investigation on the effect of heat-stable salts on corrosion in CO₂ capture plants using aqueous solution of MEA // Industrial Engineering Chemistry Research. 2006. V. 45. № 8. P. 2586–2593. https://doi. org/10.1021/ie050575a
- Kittel J., Gonzalez S. Corrosion in CO₂ post-combustion capture with alkanolamines. A review // Oil & Gas Science Technology. 2014. V. 65. № 5. P. 915–929. https://doi.org/10.2516/ogst/2013161
- 26. Kittel J., Fleury E., Vuillemin B., Gonzalez S., Ropital F., Oltra R. Corrosion in alkanolamine used for acid gas removal: From natural gas processing to CO₂ capture // Materials and Corrosion. 2012. V. 63. № 3. P. 223–230. https://doi.org/10.1002/maco.201005847
- Nielsen R.B., Lewis K.R., McCullough J.G., Hansen D.A. Controlling corrosion in amine treating plants // Proceedings of the 45th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK. 1995. P. 1–33.
- Wagner R., Judd B. Fundamentals Gas sweetening // Proceedings of the 56th Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK. 2006.
- Kittel J., Idem R., Gelowitz D., Tontiwachwuthikul P., Parrain G., Bonneau A. Corrosion in MEA units for CO₂ capture: Pilot plant studies // Energy Procedia. 2010. V. 1, P. 791–797. https://doi.org/10.1016/j. egypro.2009.01.105

- Tems R., Al-Zahrani A. Cost of corrosion in gas sweetening and fractionation plants // NACE Intl., Corrosion. 2006. Paper № 444. P. 1–12.
- 31. Léonard G., Voice A., Toye D., Heyen G. Influence of dissolved metals and oxidative degradation inhibitors on the oxidative and thermal degradation of monoethanolamine in postcombustion CO₂ capture // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2014. V. 53. № 47. P. 18121–18129. https://doi.org/10.1021/ ie5036572
- 32. Xiao J., Li C.-W., Li. M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2methyl-1-propanol + monoethanolamine // Chemical Engineering Science. 2000. V. 55. № 1. P. 161–175. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00303-6
- Stowe H.M., Hwang G.S. Fundamental understanding of CO₂ capture and regeneration in aqueous amines from first-principles studies: recent progress and remaining challenges // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2017. V. 56. № 24. P. 6887–6899. https://doi. org/10.1021/acs.iecr.7b00213
- 34. Blauwhoff P.P.M., Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions // Chemical Engineering Science. 1984. V. 39. № 2. P. 207–225. https://doi. org/10.1016/0009-2509(84)80021-4
- 35. Ma'mun S., Svendsen H.F., Hoff K.A., Juliussen O. Selection of new absorbents for carbon dioxide capture // Energy Conversion and Management. 2007. V. 48. № 1. P. 251–258. https://doi.org/10.1016/j. enconman.2006.04.007
- 36. Liao C.-H., Li M.-H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of monoethanolamine + N-methyldiethanolamine // Chem. Engineering Science. 2002. V. 57. № 21. P. 4569–4582. https://doi. org/10.1016/S0009-2509(02)00395-0
- Hossain M.M., de Lasa H.I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations, a review // Chem. Engineering Science. 2008. V. 63. P. 4433–4451. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.05.028
- Jones C.W. Capture from dilute gases as a component of modern global carbon management // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 2011. V. 2. P. 31–52. https://doi.org/10.1146/annurevchembioeng-061010-114252
- Rashid H., Khan K., Yaseen M., Umar M.N. Solvent degradation in 8 capture process from power plant flue gas // Theoretical and Experimental Chemistry. 2014. V. 49. № 6. P. 371–375. https://doi.org/10.1007/s11237-014-9337-y
- 40. *Zhang Z., Yao Z.-Z., Xiang S., Chen B.* Perspective of microporous metal-organic frameworks for CO₂ capture

and separation // Energy Environ. Science. 2014. V. 7. P. 2868–2899. https://doi.org/10.1039/C4EE00143E

- Lu X., Jin D., Wei S., Wang Z., An C., Guo W. Strategies to enhance CO₂ capture and separation based on engineering absorbent materials // J. of Materials Chemistry A. 2015. V. 3. P. 12118–12132. https://doi. org/10.1016/S1001-0742(08)60002-9
- 42. Choi S., Drese J.H., Eisenberger P.M., Jones C. Application of amine-tethered solid sorbents for direct CO₂ capture from the ambient air // Environ. Science Technology. 2011. V. 45. № 6. P. 2420–2427. https://doi. org/10.1021/es102797w
- 43. Goeppert A., Czaun M., May R.B., Prakash G.K.S., Olah G.A., Narayanan S.R. Carbon dioxide capture from the air using a polyamine based regenerable solid adsorbent // J. of the American Chemical Society. 2011. V. 133. № 50. P. 20164–20167. https://doi.org/10.1021/ ja2100005
- 44. Goeppert A., Zhang H., Czaun M., May R.B., Prakash G.K.S., Olah G.A, Narayanan S.R. Easily regenerable solid adsorbents based on polyamines for carbon dioxide capture from the air // ChemSus Chem. 2014. V. 7. № 5. P. 1386–1397. https://doi.org/10.1002/ cssc.201301114
- Belmabkhout Y., Serna-Guerrero R., Sayari A. Aminebearing mesoporous silica for CO₂ removal from dry and humid air // Chemical Engineering Science. 2010.
 V. 65. № 11. P. 3695–3698. https://doi.org/10.1016/j. ces.2010.02.044
- 46. Serna-Guerrero R., Belmabkhout Y., Sayari A. Modeling CO₂ adsorption on amine-functionalized mesoporous silica: 1. A semi-empirical equilibrium model // Chem. Engineering J. 2010. V. 161. № 1–2. P. 173–181. https:// doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.024
- Qi G., Fu L., Choi B.H., Giannelis E.P. Efficient CO₂ sorbents based on silica foam with ultra-large mesopores // Energy Environ. Science. 2012. V. 5. P. 7368–7375. https://doi.org/10.1039/c2ee21394j
- Titinchi J.J.S., Piet M., Abbo H.S., Bolland O., Schwieger W. Chemically modified solid adsorbents for CO₂ capture // Energy Procedia. 2014. V. 63. P. 8153–8160. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.12.337
- Dantas T.L.P., Luna F.M.T., Silva I.J. jr., de Azevedo D.C.S., Grande C.A., Rodrigues A.E., Moreira F.P.M. Carbon dioxide-nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed // Chem. Engineering J. 2011. V. 169. P. 11–19. https://doi.org/10.1016/j. cej.2010.08.026
- Kowles G.P., Graham J.V., Delaney S.W., Chaffe A.L. Aminopropyl-functionalized mesoporous silicas as CO₂ adsorbents // Fuel Processing Technology. 2005. V. 86. № 14–15. P. 1435–1448. https://doi.org/10.1016/j. fuproc.2005.01.014

- Rashidi A., Yusup S., Hameed B.H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon // Energy. 2013. V. 61. P. 440–446. https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.050
- Xu Y., Goh K., Wang R., Bae T.-H. A review on polymerbased membranes for gas-liquid membrane contacting processes: Current challenges and future direction // Separation and Purification Technology. 2019. V. 229. P. 115791. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115791
- 53. Bougie F., Iliuta M.C. Stability of aqueous amine solutions to thermal and oxidative degradation in the absence and the presence of CO₂ // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2014. V. 29. P. 16–21. https://doi. org/10.1016/j.ijggc.2014.07.008
- Dugay J., Bontemps D., Louis-Louisy M., Vial J. Analytical methods for the monitoring of postcombustion CO₂ capture process using amine solvents: A review // Int. J. of Greenhouse Gas Control. 2018. V. 72. P. 138–151. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.03.014
- 55. Conway W., Bruggink S., Beyad Y., Luo W., Melián-Cabrera I., Puxty G., Feron P. CO₂ absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA), N,N-dimethylethanolamine (DMEA), N,N-diethylethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for postcombustion capture processes // Chem. Engineering Science. 2015. V. 126. P. 446–454. https://doi. org/10.1016/j.ces.2014.12.053
- Kierzkowska-Pawlak H. Kinetics of CO₂ absorption in aqueous N,N-diethylethanolamine and its blend with N-(2-aminoethyl)ethanolamine using a stirred cell reactor // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2015. V. 37. P. 76–84. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.03.002
- Osagie E., Biliyok C., Di Lorenzo G., Manovic V. Process modelling and simulation of degradation of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) capture plant // Energy Procedia. 2017. V. 114. P. 1930–1939. https://doi. org/10.1016/j.egypro.2017.03.1324
- Liang Y., Liu H., Rongwong W., Liang Z., Idem R., Tontiwachwuthikul P. Solubility, absorption heat and mass transfer studies of CO₂ absorption into aqueous solution of 1-dimethylamino-2-propanol // Fuel. 2015. V. 144. P. 121–129. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2014.11.098
- Hadri E.L.N., Quang D.V., Abu-Zahra M.R.M. Study of Novel Solvent for CO₂ Post-combustion Capture // Energy Procedia. 2015. V. 75. P. 2268–2286. https://doi. org/10.1016/j.egypro.2015.07.414
- 60. Jamal A., Meisen A., Lim C.J. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-II: Experimental results and parameter estimation //

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

308

Chemical Engineering Science. 2006. V. 61. № 19. P. 6590–6603. https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.04.047

- Wang T., Jens K.-J. Oxidative degradation of aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solvent for post combustion CO₂ capture // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2012. V. 51. № 18. P. 6529–6536. https://doi.org/10.1021/ie300346j
- Wang T., Jens K.-J. Oxidative degradation of AMP/ MEA blends for post-combustion CO₂ capture // Energy Procedia. 2013. V. 37. P. 306–313. https://doi. org/10.1016/j.egypro.2013.05.116
- Wang T., Jens K.-J. Oxidative degradation of aqueous PZ solution and AMP/PZ blends for post-combustion carbon dioxide capture // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2014. P. 24. V. 98–105. https://doi.org/10.1016/j. ijggc.2014.03.003
- 64. Rabensteiner M., Kinger G., Koller M., Gronald G., Unterberger S., Hochenauer C. Investigation of the suitability of aqueous sodium glycinate as a solvent for post combustion carbon dioxide capture on the basis of pilot plant studies and screening methods // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2014. V. 29. P. 1–15. https:// doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.07.011
- 65. Шнайдер Р., Кюттель Д., Кинцль М., Йох Р., Фишер Б.П. Поглотительный раствор для абсорбции диоксида углерода и способ ускорения абсорбции посредством диоксида германия. // Патент РФ № 2638663. Опубликован 2017.12.15.
- Furusho Y, Endo T. Reversible capture and release of carbon dioxide by binary system of polyamidine and polyethylene glycol // Polymer Bulletin. 2017. V. 74. P. 1207–1219. https://doi.org/10.1007/s00289-016-1772-6
- Aoyagi N., Endo T. CO₂ capture capacity of five- and six-membered cyclic amidines bearing silatranyl group under dry conditions // Tetrahedron. 2017. V. 73. № 12. P. 1529–1533. https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.01.012
- 68. Heldebrant D.J., Jessop P.G., Thomas C.A., Eckert C.A., Liotta C.L. The reaction of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) with carbon dioxide // J. Organic Chemistry. 2005. V. 70. № 13. P. 5335–5343. https://doi. org/10.1021/jo0503759
- 69. *Qi Z., Cussler E.L.* Microporous hollow fibers for gas absorption: I. Mass transfer in the liquid // J. of Membrane Science. 1985. V. 23. № 3. P. 321–322. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83149-X
- 70. Qi Z., Cussler E.L. Microporous hollow fibers for gas absorption: I. Mass transfer in the liquid // J. of Membrane Science. 1985. V. 23. № 3. P. 333. https://doi. org/10.1016/S0376-7388(00)83149-X
- 71. Chabanon E., Kimball E., Favre E., Lorain O., Goetheer E., Ferre D., Gomez A., Broutin P. Hollow fiber membrane contactors for post-combustion CO₂ capture: A scale-up study from laboratory to pilot plant // IFP

Energies Nouvelles. 2014. V. 69. № 6. P. 1035–1045. https://doi.org/10.2516/ogst/2012046

- 72. Zaidiza D.A., Belaissaoui B., Rode S., Favre E. intensification potential of hollow fiber membrane contactors for CO₂ chemical absorption and stripping using monoethanolamine solutions // Separation and Purification Technology. 2017. V. 188. P. 38–51. https:// doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.074
- 73. Teramoto M., Kitada S., Ohnishi N., Matsuyama H., Matsumiya N. Separation and concentration of CO₂ by capillary-type facilitated transport membrane module with permeation of carrier solution // J. of Membrane Science. 2004. V. 234. № 1–2. P. 83–94. https://doi. org/10.1016/j.memsci.2003.12.023
- 74. Fang M., Wang Z., Yana S., Cen Q., Luo Z. CO₂ desorption from rich alkanolamine solution by using membrane vacuum regeneration technology // Intl. J. of Greenhouse Gas Control. 2012. V. 9. P. 507–521. https:// doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.013
- Okabe K., Kodama S., Mano H., Fujioka Y. Separation and recovery of carbon dioxide by a membrane flash process utilizing waste thermal energy // Energy Procedia. 2009. V. 1. P. 1281–1288. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.168
- 76. Lv P.P., Wang F., Guo Y.H., Tang H.Y. CO₂ desorption by hydrophilic PTFE hollow fiber membranes via a membrane flash process // Key Engineering Materials. 2015. V. 671. P. 293–299. https://doi.org/10.4028/www. scientific.net/KEM.671.293
- 77. Franco J.A., Montigny D., Kentisha S.E., Perera J.M., Stevens G.W. Effect of amine degradation products on the membrane gas absorption process // Chemical Engineering Science. 2009. V. 64. № 18. P. 4016–4023. https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.012
- Kazuhiro Okabe, Satoshi Kodama, Hiroshi Mano, Yuichi Fujioka. Separation and recovery of carbon dioxide by a membrane flash process utilizing waste thermal energy // Energy Procedia. 2009. V. 1. P. 1281– 1288. https:// doi.org 10.1016/j.egypro.2009.01.168
- 79. Teramoto M., Kitada S., Ohnishi N., Matsuyama H., Matsumiya N. Separation and concentration of CO₂ by capillary-type facilitated transport membrane module with permeation of carrier solution // J. of Membrane Science. 2004. V. 234. № 1–2. P. 83–94. https://doi. org/10.1016/j.memsci.2003.12.023
- Teramoto M., Ohnishi N., Takeuchi N., Kitada S., Matsuyama H., Matsumiya N., Mano H. Separation and enrichment of carbon dioxide by capillary membrane module with permeation of carrier solution // Separation and Purification Technology. 2003. V. 30. № 3. P. 215– 227. https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00144-2
- 81. *Kianfar E., Pirouzfar V., Sakhaeinia H.* An experimental study on absorption/stripping CO₂ using mono-ethanol

amine hollow fiber membrane contactor // J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. V. 80. P. 954–962. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.08.017

- Koonaphapdeelert S., Wu Z., Li K. Carbon dioxide stripping in ceramic hollow fibre membrane contactors // Chemical Engineering Science. 2009. V. 64. № 1. P. 1–8. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.09.010
- 83. Koonaphapdeelert S., Li K. Preparation and characterization of hydrophobic ceramic hollow fibre membrane // J. of Membrane Science. 2007. V. 291. № 1-2. P. 70-76. https://doi.org/10.1016/j. memsci.2006.12.039
- Koonaphapdeelert S., Tan X., Wu Z., Li K. Solvent distillation by ceramic hollow fibre membrane contactors // J. of Membrane Science. 2008. V. 314. № 1–2. P. 58–66. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.022
- 85. Takahashi N., Matsuzaki K., Funai T., Wada T., Fukunaga H., Takatsuka T., Mano H. Effects of membrane

properties on CO₂ desorption from chemical absorbents using a membrane flash process // Energy Procedia. 2013. V. 37. P. 1060–1066. https://doi.org/10.1016/j. egypro.2013.05.202

- Guo Y. Long-term stability of polytetrafluoroethylene (PTFE) hollow fiber membranes for CO₂ capture // Energy Fuels. 2015. V. 30. P. 492–503. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.5b01789
- 87. Novitskii E.G., Vasilevskii V.P., Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Grushevenko E.A., Volkov A.V. Effect of composition and structure of aqueous monoethanolamine solutions on carbon dioxide sorption and desorption in purification of gas mixtures // Russian J. of Applied Chemistry. 2018. Vol. 91. № 5. P. 813–821. https://doi.org/10.1134/S1070427218050129
- Мельников Е.Я. Справочник азотчика. М.: Химия. 1986. 235 с.

УДК 665.6.033.28

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВЫСОКОКОНДЕНСИРОВАННЫХ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

© 2021 г. Ю. Ю. Борисова^{1,*}, Л. И. Мусин¹, Д. Н. Борисов¹, М. Р. Якубов²

¹ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Татарстан, 420111 Россия ²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Татарстан, 420088 Россия *E-mail: uborisova@gmail.com

> Поступила в редакцию 13 мая 2020 г. После доработки 20 февраля 2021 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

В работе приведены результаты экстракционного фракционирования нефтяных асфальтенов с использованием смеси толуол/ацетон. Показано, что подобный метод позволяет выделять из асфальтенов полиароматические структуры с различными характеристиками и прогнозировать ряд параметров их состава и структурных свойств – величину молекулярной массы, конденсированность, алифатичность, количество парамагнитных центров, содержание металлов. В результате показано, что при дробном фракционировании смесью толуол/ацетон (60/40) из нефтяных асфальтенов выделяется 47.4 мас. % полиароматических структур с повышенной конденсированностью. Такие асфальтеновые структуры можно рассматривать как предшественники графена и использовать для получения различных углеродных материалов.

Ключевые слова: тяжелая нефть, асфальтены, фракционирование, структура, материалы

DOI: 10.31857/S0028242121030023

В соответствии с современными представлениями асфальтены – высокомолекулярные полиароматические гетероатомные соединения нефти, проявляющие сложные коллоидные свойства [1]. В большинстве традиционных нефтей содержание асфальтенов не превышает нескольких процентов, но при переходе к тяжелых нефтям и природным битумам может достигать 20 мас. % и более [2, 3].

Строение молекул асфальтенов предполагает сочетание поликонденсированных нафтеноароматических и алкильных структур, наличие гетероатомов – серы, кислорода и азота, а также металлокомплексов ванадила и никеля [1–5]. В процессе изучения этих объектов были предложены основные молекулярные структуры асфальтенов – типы «Island, или Остров» (а) и «Archipelago, или Архипелаг» (б) (рис. 1). По мере появления новых современных методов исследования, молекулярные характеристики асфальтенов менялись и выяснялось, что они состоят из относительно небольших молекул преимущественно с одним полиароматическим ядром типа «Island». Недавно был предложен третий тип структур асфальтенов «Aryl-linked core, или Арил-связанное ядро» (рис. 1в), который был зафиксирован методом атомно-силовой микроскопии [6].

Особенностями структуры нефтяных асфальтенов обусловлен практический интерес исследователей для создания на их основе новых материалов (сорбентов, катализаторов, ионитов и др.) [7–21]. Из-за наличия поликонденсированного ароматического каркаса асфальтены можно рассматривать в качестве предшественника графена и использовать для получения различных углеродных материалов [14–21]. Применяются различные методы для синтеза высокопористых углеродных адсорбционных материалов [15, 16], углеродных волокон и микросфер [17–19], графеновых нанолистов [20, 21].

Для асфальтенов характерны сложные агрегационные, дисперсионные, эмульгирующие, ко-



Рис. 1. Структуры асфальтенов типа «Island» (a), «Archipelago» (б) [5] и «Aryl-linked core» (в) [6].

агулирующие, амфифильные и другие свойства, вызывающие большие трудности в разделении и идентификации структур. До сих пор нет четкого понимания взаимосвязи молекулярной структуры и свойств из-за огромного разнообразия молекулярного состава этих соединений. Поэтому разделение асфальтеновых молекул на фракции – хороший инструмент для анализа структур и оценки их практической применимости.

Наиболее простые и эффективные методы разделения асфальтенов были обобщены ранее в нашей обзорной статье [22]. Использование полярных растворителей при экстракционном фракционировании, таких как ацетон, N-метилпирролидон и N,N-диметилформамид (ДМФА) позволяет получать фракции асфальтенов с достаточно большими структурными различиями по величине конденсированности, алифатичности и молекулярно-массовому распределению [23-30]. Особый интерес представляет исследование особенностей состава и свойств продуктов фракционирования асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия и никеля, для переработки которых может использоваться процесс деасфальтизации. Получаемый при этом нецелевой концентрат асфальтенов может рассматриваться в качестве сырья для экстракционного выделения полиароматических компонентов с повышенной конденсированностью.

В настоящей работе на примере асфальтенов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения

(Татарстан) проведено их дробное фракционирование с использованием смеси толуол/ацетон и исследованы структурные характеристики полученных фракций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены выделяли 40-кратным избытком *н*-гексана. Через 24 ч полученный осадок отфильтровывали и отмывали *н*-гексаном в аппарате Сокслета до обесцвечивания стекающего растворителя.

Фракционирование асфальтенов осуществляли аналогично методике [23] бинарным растворителем толуол/ацетон. Асфальтены растворяли в толуоле (5 мас. %), после чего добавляли к раствору 20 мас. % ацетона. Через 24 ч проводили центрифугирование и отделяли фракцию асфальтенов 80/20. Затем в фильтрате увеличивали долю ацетона на 10 мас. %, выдерживали 24 ч и снова центрифугировали и отделяли фракцию. Процедуру выделения фракций повторяли по содержанию ацетона в смеси с шагом 10 мас. % при достижении соотношения растворителей 10/90 (толуол/ацетон). Из остаточной фракции асфальтенов также удаляли растворитель.

ИК-спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре JFS-183V в диапазоне 4000–400 см⁻¹ (Bruker, Германия). Образцы готовили в таблетках с KBr. Интенсивности характеристичных полос рассчитывали от базовой линии. Далее по интенсивностей полученным величинам рассчитывали спектральные коэффициенты: Ал = $(D_{720}+D_{1375})/D_{1600}$ _ алифатичность, $= D_{1380}/D_{720}$ – разветвленность, Ар Рз Кнл = $D_{1600}/D_{720+1380}$ ароматичность, $D_{1600}/D_{740+860}$ – конденсированность, Ок = D_{1700}/D_{1600} – окисленность, ОС₁ = D_{1030}/D_{1600} – осерненность (сульфоксиды), $OC_2 = D_{1160}/D_{1600}$ – осерненность (сульфонаты). Спектры обрабатывали и анализировали с использованием программного обеспечения OPUS Version 6.5 (Bruker Optik GmbH, Германия).

Масс-спектры с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) были получены с помощью масс-спектрометра Ultra Flex III TOF / TOF (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия) в линейном режиме с лазером Nd: YAG $(\lambda = 355 \text{ нм}, \text{частота } 100 \, \Gamma \text{ц})$. Спектры были получены при ускоряющем напряжении 25 кВ и задержке ускорения 30 нс, энергии лазерного излучения в импульсе 50 мкДж. Итоговый масс-спектр был сформирован за счет многократного облучения лазером кристалла (250 лазерных импульсов). Использовалась металлическая мишень MTP AnchorChipTM. На мишень последовательно наносили и упаривали 0.5 мкл 1%-ного раствора матрицы в толуоле и 0.5 мкл 0.1%-ного раствора образца в толуоле. В качестве матрицы использовали 1,8,9-тригидроксиантрацен. Данные обрабатывали с использованием программного обеспечения FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Бремен, Германия). Для описания изменений фракций асфальтенов использовали расчет молекулярной массы, соответствующей максимуму на масс-спектре (M_{max}). Для этого на масс-спектре визуально определяли максимум, после чего в программе MS Excel строили фрагмент масс-спектра в диапазоне m/z от -500 до +500относительно визуального максимума. Затем к построенному фрагменту добавлялась линия тренда с отображением уравнения на графике (применялась полиномиальная функция 3-ей степени). По полученному уравнению рассчитывали значение *m/z*, соответствующее наивысшей точке линии тренда (M_{max}).

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре SE/X-2544 (Radiopan, Польша). Для анализа использовали ампулы из кварцевого стекла с внутренним диаметром 3 мм, которые фиксировали

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

в центре резонатора ЭПР-спектрометра. Ампулы плотно заполняли образцом на высоту 13–14 мм, что соответствует области максимальной чувствительности резонатора. Количество свободных стабильных радикалов (ССР) оценивалось по интенсивности одиночной линии в центре спектра (g = 2.003). Количество ванадиловых комплексов (ВК) оценивалось по интенсивности линии +1/2, находящейся по соседству с линией от ССР в области более слабого магнитного поля. Содержание ССР и ВК в отн. спин/г определяли на основании сравнения интенсивности линий исследуемого образца с интенсивностью сигнала эталона.

Содержание ванадия и никеля определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) на спектрометре «МГА-1000» с электротермический атомизацией (Люмэкс, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фракционирование асфальтенов, растворенных в толуоле (5 мас. %), осуществляли при постепенном увеличении доли флокулянта (ацетона) с последующим отделением высадившейся фракции центрифугированием. Выход фракции 60/40 составил 47.4 мас. %, что существенно больше по сравнению с другими фракциями (табл. 1). В работе [23], где аналогичным образом осуществляли фракционирование, не представлены данные по выходу фракций, однако в работе [24] имеются результаты для асфальтенов из вакуумного остатка. Авторами этой работы также получена фракция 60/40 (толуол/ацетон) с максимальным выходом (66 мас. %), что объясняется достижением пороговой концентрации ацетона в смеси, которая приводит к нарушению коллоидной устойчивости наименее полярных асфальтеновых структур с высокой конденсированностью.

В табл. 1 представлены данные о выходе фракций асфальтенов, максимуме молекулярной массы $M_{\rm max}$ масс-спектра, содержании парамагнитных компонентов (ССР и ВК) по ЭПР-спектрам, а также содержании ванадия и никеля методом ААС.

При сравнении масс-спектров выявлено, что для исходных асфальтенов наблюдается самое высокое значение $M_{\rm max}$, а для фракций значения во всех случаях меньше (табл. 1). Кроме того, происходит снижение полидисперсности для фракций и смещение

Фракции асфальтенов,		$M_{\rm max}, m/z$	Содержание				
	Выход, мас. %		ССР	ВК	V	Ni	
толуол/ацетон			×10 ¹⁸ отн.сп.г.		мас. %		
Исходные	100.0	1655	79.3	22.5	0.180	0.018	
80/20	0.4	1307	77.3	20.6	0.180	0.023	
70/30	3.9	1594	84.2	18.5	0.178	0.022	
60/40	47.4	1534	176.1	35.1	0.187	0.023	
50/50	15.9	1365	90.8	19.3	0.181	0.020	
40/60	7.7	1318	82.2	20.3	0.112	0.016	
30/70	3.4	1403	89.4	21.3	0.097	0.010	
20/80	1.8	1358	42.7	19.7	0.096	0.010	
10/90	1.7	1078	55.3	15.0	0.114	0.014	
Остаточные	17.8	843	12.4	25.2	0.120	0.008	

Таблица 1. Характеристика асфальтенов и их фракций



Рис. 2. МАЛДИ-спектры исходных асфальтенов (а), фракции 60/40 (б) и остаточной фракции (в).

максимума масс-спектра $M_{\rm max}$ в область меньших масс по мере увеличения растворимости фракции. Аналогичная тенденция по снижению полидисперности и значениям молекулярных масс описывается и в работах [23, 24]. Авторы связывают это с агрегированием молекул асфальтенов и отмечают, что для нефракционированных асфальтенов процесс более выражен. С увеличением растворимости асфальтенов доля высокомолекулярных молекул или агрегатов в их составе уменьшается, что приводит к снижению молекулярной массы и полидисперсности. Спектры МАЛДИ для исходных асфальтенов, фракции 60/40 и остаточной фракции представлены на рис. 2.

Использование ЭПР при исследовании асфальтенов традиционно связано с регистрацией интенсивных сигналов двух типов. В асфальтенах, как правило, регистрируется интенсивный спектр комплексов ванадила VO²⁺ (ВК), которые выступают в роли естественных парамагнитных зондов. Кроме того, наблюдается синглет парамагнитных частиц ССР, который относят к неспаренным электронам углеродных π-систем, что отражает степень конденсированности полиароматических структур асфальтенов [32]. На форму линий ССР в спектре также оказывает влияние локальное окружение парамагнитного центра, которое может меняться от фракции к фракции. О взаимосвязи ВК и ССР ранее сообщалось в работах [32-35] на основе выявленных особенностей их спиновой релаксации в нефтяных асфальтенах.

Согласно данным ЭПР и ААС, фракция 60/40 имеет самое высокое содержание ССР, ВК и вана-

дия (табл. 1, рис. 3), что можно связать с отделением самых конденсированных полиароматических структур, жестко связанных с металлокомплексами ванадила. В обзоре [5] авторы указывают, что асфальтены такого типа («Island») в большинстве случаев характеризуются высоким содержанием металлов и азота, низкой растворимостью в ароматических растворителях и высокой молекулярной массой. Во всех полученных фракциях асфальтенов соотношение ванадия к никелю остается примерно одинаковым с аналогичным показателем для исходных асфальтенов. Таким образом, при фракционировании асфальтенов тяжелой нефти с повышенным содержанием ванадия и никеля наблюдается общая тенденция концентрирования соответствующих металлокомплексов во фракциях 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 и остаточной.

Согласно литературным данным [23, 26–28], в остаточной фракции содержатся самые низкомолекулярные асфальтены с полярными кислород-, азот- и серосодержащими группами, и самой низкой ароматичностью. А высокая растворимость остаточной фракции связана с большим вкладом полярных и водородных связей между молекулами асфальтенов и молекулами ацетона. Так, максимум молекулярный массы $M_{\rm max}$ на масс-спектре для остаточной фракции асфальтенов составил *m*/*z* 843 (табл. 1), что существенно меньше по сравнению с результатами для исходных асфальтенов *m*/*z* 1655, соответственно. Содержание ССР для этой фракции также самое низкое (12.4, табл. 1) – самая низкая конденсированность полиароматических структур, а содержание ВК составляет 25.23 отн.сп.г. Такое высокое значение связано с способностью полярных растворителей экстрагировать адсорбированные ванадилпорфирины [36]. Авторы работы [23] также отмечают концентрирование свободных ванадилпорфиринов ацетоном в остаточную фракцию и фиксируют максимальную интенсивность полосы Соре в УФ-спектре для этой фракции. В МАЛДИ-спектрах интенсивные пики свободных ванадилпорфиринов [36] наблюдаются в области масс *m/z* 450-700 (рис. 2).

Идентификация структуры алифатической части асфальтенов крайне сложна из-за многокомпонентности и разнообразия молекулярных структур. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и ИК-спек-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 3. Данные ЭПР по содержанию парамагнитных центров (ССР и ВК) для исходных асфальтенов и их фракций.

троскопию с Фурье преобразованием (FT-IR) обычно используют для расчета структурных особенностей алифатической части, но нет прямых методов определения длины алкильных цепей [23–30].

В работах [23, 24] расчетными методами установлено, что в остаточной фракции самое низкое содержание H_β- и H_ν-водородов алкильных или циклоалкильных заместителей в β-и у-положении относительно ароматических колец. Данные же, касающиеся содержания самых длинных алкильных заместителей, отличаются. Авторы [23] показали, что фракция, выделенная из асфальтенов нефти Майя, при содержании 60 мас. % ацетона в смеси толуол/ацетон содержит молекулы с самым длинными алкильными заместителями порядка 30 атомов углерода. В работе [24] самое высокое содержание Н_в- и Н_у-алкильных или циклоалкильных заместителей зафиксировано во фракции, выделенной из вакуумного остатка при содержании ацетона 80 мас. % в смеси толуол/ацетон.

В табл. 2 представлены спектральные коэффициенты, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии, которые характеризуют структуру полученных фракций асфальтенов. Спектральные коэффициенты указывают на высокую алифатичность фракции 80/20 (толуол/ацетон). Данные по алифатичности данной фракции не представлены в работах [23, 24] в виду того, что выход фракции был близ-

Фракции асфальтенов, толуол/ацетон	Ал	Ар	Рз	Кнд	Ок	OC ₁	OC ₂
Исходные	1.30	0.57	6.54	1.32	0.85	0.92	0.84
80/20	2.95	0.34	1.83	1.11	0.60	1.69	2.04
70/30	1.28	0.77	6.32	2.10	0.76	0.63	0.74
60/40	1.92	0.78	3.69	2.75	0.27	0.53	0.66
50/50	1.91	0.52	3.87	1.21	0.35	0.75	0.79
40/60	2.24	0.45	3.88	1.23	0.53	0.82	0.81
30/70	1.36	0.73	3.37	1.51	0.31	0.57	0.49
20/80	2.69	0.37	2.95	0.94	0.50	1.03	0.76
10/90	1.37	0.73	4.64	0.98	0.64	0.64	0.70
Остаточные	1.75	0.52	4.73	0.78	0.45	0.68	0.57

Таблица 2. Спектральные коэффициенты, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии для исходных асфальтенов и их фракций

ким к нулю. Также высокая алифатичность наблюдается для фракций, выделенных при содержании ацетона 80 мас. % (фракция 20/80) и 60 мас. % (фракция 40/60) в смеси растворителей толуол/ацетон, как это отмечалось в работах [23, 24].

В целом, данные, полученные методом ИК-спектроскопии, позволяют судить об общей алифатичности фракции асфальтенов. Не исключено, что часть алкильных структур является терминальными ациклическими, а другая часть — циклоалифатическими, которые сочленены с ароматическими фрагментами в молекулах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведены результаты дробного фракционирования асфальтенов, выделенных из тяжелой нефти, с использованием смеси растворителей толуол/ацетон. Проведено исследование особенностей состава и свойств полученных фракций асфальтенов методами масс-спектрометрии МАЛДИ, ИК-спектроскопии, ЭПР, атомно-абсорбционной спектрометрии.

Показано, что наибольший выход (47.4 мас. %) среди всех полученных фракций имеет фракция 60/40 (толуол/ацетон). Согласно данным ЭПР и ААС фракция 60/40 имеет самое высокое содержание ВК, ССР и ванадия, что связано с концентрированием в этой фракции самых конденсированных полиароматических структур, жестко связанных с металлокомплексами ванадила. По данным МАЛ-ДИ, значение максимума молекулярной массы $(M_{\rm max})$ этой фракции изменилось незначительно, по сравнению с исходными асфальтенами, но значительно снизилась полидисперсность. Остаточная фракция асфальтенов имеет самое низкое значение максимума молекулярной массы ($M_{\rm max}$) и конденсированности полиароматических структур по данным ЭПР и ИК-спектроскопии. Спектральные коэффициенты, рассчитанные по данным ИК-спектроскопии, указывают на повышенную алифатичность и пониженную ароматичность для фракций 80/20, 20/80 и 40/60.

Выделение и использование асфальтеновых фракций с повышенной поликонденсированностью и полиароматичностью (таких как фракция 60/40) в качестве углеродного источника будет способствовать синтезу углеродных материалов с низкой долей аморфной фазы и улучшению качества материалов на их основе.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Борисова Юлия Юрьевна, ORCID: http://orcid. org/0000-0003-1677-3668

Мусин Ленар Инарикович, ORCID: http://orcid. org/0000-0002-8318-8293

Борисов Дмитрий Николаевич, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-3755-7764

Якубов Махмут Ренатович, ORCID: http://orcid. org/0000-0003-0504-5569

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудников Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов ФИЦ «Казанский Научный Центр РАН» за проведенные исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ:

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение №19-13-00178).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mullins O.C. The asphaltenes // Annu. Rev. Anal. Chem. 2011. V. 4. P. 393–418. https://doi.org/10.1146/annurevanchem-061010-113849
- Adams J.J. Asphaltene adsorption. A literature review // Energy Fuels. 2014. V. 28. № 5. P. 2831–2856. https:// doi.org/10.1021/ef500282p
- Yakubov M.R., Sinyashin K.O., Abilova G.R., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Borisova Yu.Yu. Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins // Petrol. Chem+. 2017. V. 57. № 10. P. 849–854. https://doi. org/10.1134/S096554411710019X
- 4. Zuo P., Qu S., Shen W. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications // J. of Energy Chem. 2019. V. 34. P. 186–207. DOI:10.1016/j. jechem.2018.10.004
- Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. P. 993–1008. https://doi.org/10.1070/ RC2011v080n10ABEH004174
- Schuler B., Zhang Y., Liu F., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Gross L., Mullins O.C. Overview of asphaltene nanostructures and thermodynamic applications // Energy Fuels. 2020. V. 34. № 12. P. 15082–15105. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00874
- Поконова Ю.П. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Ленинград: Изд. ЛГУ, 1980. 171 с.
- Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Mironov N.A., Milordov D.V. Structural-group composition and properties of heavy oil asphaltenes modified with sulfuric acid // Petrol. Sci. Technol. 2016. V. 34. № 22. P. 1805–1811. https://doi.org/10.1080/109 16466.2016.1230751
- Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Sinyashin K.O., Milordov D.V., Mironov N.A. Composition and sorption properties of asphaltene sulfonates // Petrol. Sci. Technol. 2017. V. 35. № 22. P. 2152–2157. https://doi.org/ 10.1080/10916466.2017.1387564
- 10. Borisova Y.Y., Minzagirova A.M., Gilmanova A.R., Galikhanov M.F., Borisov D.N., Yakubov M.R. Heavy

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

oil residues: Application as a low-cost filler in polymeric materials // C. E. J. 2019. V. 5. № 12. P. 2554–2568. https://doi.org/10.28991/cej-2019-03091432

- Chen F, Zhu Q., Li S., Xu Z., Sun X., Zhao S. The function of poly aromatic nuclei structure for adsorption of vanadyl/nickel etioporphyrin on asphaltene/graphene // Fuel Process. Technol. 2018. V. 174. P. 132–141. https:// doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.021
- Atta A.M., Abdullah M., Al-Lohedan H.A., Mohamed N.H. // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 2. P. 187–190. https://doi.org/10.3390/nano9020187
- Ignatenko V.Y., Kostina Y.V., Antonov S.V., Ilyin S.O. Oxidative functionalization of asphaltenes from heavy crude oil // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 11. P. 1835–1840. https://doi.org/10.1134/S1070427218110149
- Danumah C., Myles A.J., Fenniri H. Graphitic Carbon Nanoparticles from Asphaltenes // MRS Online Proceedings Library Archive. 2011. V. 1312. P. 473–479. https://doi.org/10.1557/opl.2011.1186
- Rabeea M.A., Zaidan T.A., Ayfan A.H., Younis A.A. High porosity activated carbon synthesis using asphaltene particles // Carbon Lett. 2020. V. 30. № 2. P. 199–205. https://doi.org/10.1007/s42823-019-00086-0
- 16. Han Z., Kong S., Cheng J., Sui H., Li X., Zhang Z., He L. Preparation of efficient carbon-based adsorption material using asphaltenes from asphalt rocks // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 32. P. 14785–14794. https://doi. org/10.1021/acs.iecr.9b02143
- Qin F., Jiang W., Ni G., Wang J., Zuo P., Qu S., Shen W. From coal-heavy oil co-refining residue to asphaltenebased functional carbon materials // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 4. P. 4523–4531. https://doi. org/10.1021/acssuschemeng.9b00003
- Natarajan A., Mahavadi S.C., Natarajan T.S., Masliyah J.H., Xu Z. Preparation of solid and hollow asphaltene fibers by single step electrospinning // J. Eng. Fiber. Fabr. 2011. V. 6. № 2. P. 1–6. https://doi. org/10.1177/155892501100600201
- Wang X., Guo J., Xu B., Yang X. Monodisperse carbon microspheres synthesized from asphaltene // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 113. № 2–3. P. 821–823. https:// doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.053
- Li Y., Chen Q., Xu K., Kaneko T., Hatakeyama R. Synthesis of graphene nanosheets from petroleum asphalt by pulsed arc discharge in water // Chem. Eng. J. 2013. V. 215. P. 45–49. https://doi.org/10.1016/j. cej.2012.09.123
- Xu C., Ning G., Zhu X., Wang G., Liu X., Gao J., Wei F. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers // Carbon. 2013. V. 62. P. 213–221. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.059
- 22. Musin L.I., Foss L.E., Shabalin K.V., Nagornova O.A., Borisova Y.Y., Borisov D.N., Yakubov M.R. Simple

methods for the separation of various subfractions from coal and petroleum asphaltenes // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 6523–6543. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.9b03283

- Buenrostro-Gonzalez E., Andersen S.I., Garcia-Martinez J.A., Lira-Galeana S. Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media // Energy Fuels. 2002. V. 16. P. 732–741. https://doi. org/10.1021/ef0102317
- Morantes L.R., Percebom A.M., Mejia-Ospino E. On the molecular basis of aggregation and stability of Colombian asphaltenes and their subfractions // Fuel. 2019. V. 241. P. 542–549. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2018.12.028
- Zheng C., Zhu M., Zareie R., Zhang D. Characterisation of subfractions of asphaltenes extracted from an oil sand using NMR, DEPT and MALDI-TOF // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 168. P. 148–155. https://doi.org/10.1016/j. petrol.2018.05.002
- Carvalho V.V., Vasconcelos G.A., Tose L.V., Santos H., Cardoso F, Fleming F., Romao W., Vaz B.G. Revealing the chemical characterization of asphaltenes fractions produced by N-methylpyrrolidone using FTIR, molecular fluorescence, ¹H NMR, and ESI (±) FT-ICR MS // Fuel. 2017. V. 210. P. 514–526. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2017.08.098
- Daaou M., Bendedouch D., Modarressi A., Rogalski M. Properties of the polar fraction of Hassi-Messaoud asphaltenes // Energy Fuels. 2012. V. 26. P. 5672–5678. https://doi.org/10.1021/ef300573d
- Daaou M., Modarressi A., Bendedouch D., Bouhadda Y., Krier G., Rogalski M. Characterization of the nonstable fraction of Hassi-Messaoud asphaltenes // Energy Fuels. 2008. V. 22. P. 3134–3142. https://doi.org/10.1021/ ef800078u
- Zhang J., Tian Y., Qiao Y., Yang C., Shan H. Structure and reactivity of Iranian vacuum residue and its eight groupfractions // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 8. P. 8072– 8086. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01327

- Liang W., Que G. H., Chen Y. Chemical composition and structure of vacuum residues of Chinese crudes II. Average structure of vacuum residues and their fractions // Acta Pet. Sin. (Pet. Process. Sect.). 1991. V. 7. № 4. P. 1–11.
- Palacio D.C, Orrego-Ruiz J.A., Barrow M.P., Cabanzo R., Mejía-Ospino E. Analysis of the molecular weight distribution of vacuum residues and their molecular distillation fractions by laser desorption ionization mass spectrometry // Fuel. 2016. V. 171. P. 247–252. https:// doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.058
- Martyanov O.N., Larichev Y.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. The stability and evolution of oil systems studied via advanced methods in situ // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 11. P. 999–1023. https://doi. org/10.1070/RCR4742
- 33. Trukhan S.N., Kazarian S.G., Martyanov O.N. Electron spin resonance of slowly rotating vanadyls–effective tool to quantify the sizes of asphaltenes in situ // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 1. P. 387–394. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.6b02572
- 34. Gal'tsev V.E., Grinberg O.Y., Ratov A.N., Nemirovskaya G.B., Emel'anova A.S. Formation in crude oils of diamagnetic associates of the paramagnetic centers of polyaromatic structures with vanadyl complexes // Petrol. Chem. 1995. V. 35. № 1. P. 35–39.
- Mamin G.V., Gafurov M.R., Yusupov R.V., Gracheva I.N., Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Orlinskii S.B. Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields (3.4 T) // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 6942–6946. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.6b00983
- Yakubov M.R., Abilova G.R., Sinyashin K.O., Milordov D.V., Tazeeva E.G., Yakubova S.G., Borisova Y.Y. Isolation of porphyrins from heavy oil objects // Phthalocyanines and Some Current Applications. 2017. P. 153–168. https://doi.org/10.5772/intechopen.68436

318

УДК 541.128:665.5:678.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ НАНОКАТАЛИЗАТОРА, КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК И ПОЛИМЕРОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

© 2021 г. А. Т. Едрисов¹, Д. Е. Айтбекова^{1,*}, А. Тусипхан¹, А. Б. Татеева¹, Г. Г. Байкенова^{2,3}, М. И. Байкенов^{1,**}, Д. А. Кайкенов¹

¹ Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, 100028 Республика Казахстан ² Карагандинский экономический университет Казпотребсоюза, Караганда, 100009 Республика Казахстан ³ Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, 454080 Россия *E-mail: *darzhan91@mail.ru; **murzabek_b@mail.ru*

> Поступила в редакцию 03 июля 2019 г. После доработки 12 февраля 2021 г. Принята к публикации 12 апреля 2021 г.

Экспериментально определены термокинетические параметры термического разложения высоковязкой нефти месторождения Каражанбас Республики Казахстан в присутствии нанокатализатора Fe₃O₄, каталитических добавок (микросфера, полученная из золы углей, никелевая каталитическая добавка в микросфере) и полимеров в качестве доноров водорода (полиэтиленгликоль, полистирол). Термокинетические параметры разложения высоковязкой нефти (энергия активации, предэкспоненциальный множитель и константы скорости), находящиеся в зависимости от присутствия нанокатализатора, каталитических добавок и полимеров, были рассчитаны с использованием методов термогравиметрического анализа в инертной атмосфере азота. Полученные экспериментальные результаты (потеря массы и скорость потери массы высоковязкой нефти от температуры) и расчетные значения термокинетических параметров ее разложения могут быть использованы для создания базы данных, целесообразной для проведения математического моделирования переработки высоковязких нефтей и тяжелых нефтяных остатков.

Ключевые слова: высоковязкая нефть, термогравиметрия, термокинетические параметры, полистирол, полиэтиленгликоль

DOI: 10.31857/S0028242121030035

Необходимо отметить, что в мире наметилась тенденция к снижению темпов прироста запасов традиционных видов углеводородного сырья, в том числе и классической нефти. В связи с этим большое внимание уделяется поиску эффективных методов переработки тяжелых высоковязких нефтей (BBH).

Известно, что высоковязкие нефти Республики Казахстан (РК) характеризуются низким содержанием легких и средних углеводородных фракций, высоким содержанием асфальтеновых веществ, общей серы и тяжелых металлов, таких как ванадий и никель. Высокое содержание последних не позволяет эффективно перерабатывать тяжелые нефти по технологиям, существующим в РК, в связи с быстрой и необратимой дезактивацией промышленных катализаторов.

Одним из способов переработки тяжелого углеводородного сырья (тяжелый нефтяной остаток, высоковязкая нефть, мазут, уголь) является термический крекинг в присутствии полимерных материалов и катализаторов. Полимерные материалы, такие как полиэтилен, полипропилен, полистирол [1–5] и другие имеют высокое содержание водорода (до 14 мас. %), что позволяет им быть источником водорода в процессах гидрогенизационной [6]

1 1 1			
Показатели	Значения		
Плотность, кг/м ³	943.1		
Вязкость кинематическая при 30 °C, cCт	539		
Молекулярная масса, г/моль	384		
Содержание, мас. %			
парафинов	1.5		
асфальтенов	4.9		
смол	24.2		
Элементный состав, %			
С	82.5		
Н	11.8		
Ν	0.9		
S	2.6		
0	2.3		
Коксуемость, %	7.2		
Выход фракций, %			
до 200°С	2.6		
200–250°C	3.0		
250–300°C	6.8		
300–350°C	10.1		
Содержание металлов, г/т			
ванадия	320		
никеля	65–70		

Таблица 1. Физико-химические характеристики высоковязкой нефти месторождения Каражанбас РК

и термической переработки [7] тяжелого и твердого углеводородного сырья.

Из литературы [7] известно, что использование линейных полимеров оказывает положительное влияние на результаты совместной гидрогенизации с гудроном. Однако в литературе пока существует лишь ограниченное количество работ, посвященных использованию полимерных материалов в качестве доноров водорода в процессе гидрогенизации тяжелых нефтяных остатков и высоковязких нефтей.

Цель настоящей работы – определение термокинетических параметров разложения смеси высоковязкой нефти и полимеров в присутствии нанокатализатора и каталитических добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – высоковязкая нефть месторождения Каражанбас РК. В табл. 1 представлены физико-химические показатели этой ВВН. Ее молекулярная масса была определена криоскопическим методом. Для проведения опытов был использован нанокатализатор Fe₃O₄, диаметр которого составляет 15 нм [8], а также каталитические добавки – микросферы, полученные из золы углей РК и нанесенные на поверхность микросфер соли никеля (NiO/микросфера) методом «мокрого смешения» [9]. Микросфера) методом «мокрого смешения» [9]. Микросфера, полученные из золы угля, показали высокую эффективность при термическом разложении тяжелых нефтяных остатков [10]. Ранее было известно [11] об эффективности использования таких нанокаталитических добавок, как микросфера и NiO/микросфера в процессе гидрогенизации модельной смеси антрацена и фенантрена.

Известно [12, 13], что синтетические полимеры широко используются в качестве донора водорода в процессах ожижения углей до «угольной нефти». Однако, в литературе данных по использованию полиэтиленгликоля и полистирола в качестве добавки в процессах термического разложения ВВН нет.

В нашей работе были исследованы следующие полимеры – полиэтиленгликоль (ООО «Завод синтанолов» РФ, М = 6000 г/моль, х.ч.) и полистирол (ООО «Завод синтанолов» РФ, М = 300000 г/моль, х.ч.).

При термической деструкции полистирола образуются высоко реакционноспособные атомы водорода [14], которые, возможно, стабилизируют свободные радикалы, образующиеся при термической деструкции ВВН.

Как известно, полиэтиленгликоль применяется в качестве катализатора фазового перехода, увеличивая скорость реакции на границе твердой и жидкой фаз [15, 16]. Известно также, что донорно-акцепторные свойства полиэтиленгликоля можно регулировать замещением ОН-групп, например, аминогруппами или оксидами металлов [17].

Индивидуальный химический состав микросферы, использованной в качестве каталитической добавки, а также в качестве подложки для нанесения растворов солей никеля, были определены по ГОСТу 10538-87, %: SiO₂ (56.92), Al₂O₃ (35.96), Fe₂O₃ (2.97), CaO (0.78), MgO (1.25), K₂O (0.83), Na₂O (0.92), P₂O₅ (0.09), MnO (0.04), TiO₂ (1.72).

Для исключения диффузионных эффектов и обеспечения гомогенности процесса при приготовлении навески для термогравиметрического анали-

320

за брали 4 г Al₂O₃, помещали в тигель и обжигали при температуре 600°С в течение 2 ч в муфельной печи. После обжига навеску высушивали в эксикаторе.

К 0.2 г высоковязкой нефти добавляли 0.04 г полимера, 1% от массы нефти нанокатализатора или каталитической добавки – оптимальное количество, необходимое для декструктивной гидрогенизации сырья [8], 3.0 г высушенного Al₂O₃ и перемешивали до однородной консистенции.

Термический анализ высоковязкой нефти и смеси, состоящей из высоковязкой нефти, нанокатализатора, каталитических добавок и полимеров, проводили с использованием приборов марки LABSYSTM EVO TG, DTA, DSC 1600°C (Setaram, Франция). Образец массой 17 мг (точность взвешивания ±0.01%) помещали в корундовый тигель объемом 2 мл, с постоянной скоростью нагрева 10 К/мин от 298 К до 783 К в среде азота. Расход газовой среды 30 мл/мин.

К изучению кинетики процессов термической деструкции по данным термогравиметрического анализа существует ряд подходов. Наиболее разработан подход для тех случаев, когда процесс проходит в одну стадию или стадии далеко разнесены по температурным интервалам и потому легко поддаются разделению на отдельные брутто-процессы. Как правило, предполагают протекание процесса по уравнению скорости реакции порядка *x*, подчиняющейся уравнению Аррениуса:

$$\frac{dm}{d\tau} = -k_0 e^{-E/RT} m^x,$$

где m — масса нелетучего вещества пробы (мг) в момент времени τ (мин); E — энергия активации, кДж/моль; k_0 — предэкспоненциальный множитель, мин⁻¹; R — универсальная газовая постоянная, кДж/моль; T — абсолютная температура, K; x порядок реакции.

Следует заметить, что в данном случае речь должна идти не о кинетических константах вполне определенных реакций индивидуальных веществ, а о некоторых параметрах суммарных процессов термического разложения, описывающих зависимость изменения общей массы образца при повышении его температуры с определенной скоростью. По этой причине, часто невозможно использовать величины k_0 , E, x, определенные в одних условиях термической деструкции, для описания термиче

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ского разложения того же вещества в других условиях, например с другой скоростью подъема температуры.

В монографии А.М. Гюльмалиева [18] и в статье В.С. Папкова [19], где представлен метод определения кинетических параметров термического разложения углей по данным термогравиметрического анализа используют одну точку кривой термогравиметрии с максимальной скоростью деструкции, а полученные результаты переносят на всю кривую в целом, что не всегда обоснованно. Тем более, такой способ не приемлем при недостаточной определенности системы, включающей три неизвестных параметра. Например, сначала по степени превращения массы исходного вещества в точке перегиба оценивают порядок реакции деструкции, а затем, зная порядок, степень превращения и температуру в этой точке, определяют энергию активации и предэкспоненциальный множитель изучаемого процесса. Очевидно, что при таком подходе при расчете каждого следующего параметра ошибка его определения нарастает очень быстро. Определенность системы можно повысить, приняв x = 1, что для процессов деструкции часто является оправданным. Выбор первого порядка выгоден также тем, что размерность k_0 включает тогда только время, и безразлично, в каких единицах измеряется количество вещества.

Более перспективен метод определения кинетических параметров процесса термодеструкции углеродсодержащих веществ, который описывает весь участок кривой термогравиметрии, относящейся к одной брутто-стадии. Этот метод опробован в работах Т.В. Бухаркиной [20] и С.Ю. Лырщикова [21].

В работе кинетические параметры (константа скорости, энергия активации и предэкспоненциальный множитель) термического разложения высоковязкой нефти и смеси высоковязкой нефти с катализаторами и полимерами рассчитывали по методам, представленным в работах как Т.В. Бухаркиной, так и А.М. Гюльмалиева.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термогравиметрические кривые потери массы и скорости потери массы в инертной атмосфере для ВВН в присутствии нанокатализатора, каталитиче-



Рис. 1. Термогравиметрические кривые потери массы для образцов высоковязкой нефти в присутствии нанокатализатора, каталитических добавок и полимеров: (а) образец 1, высоковязкая нефть; (б) образец 2, ВВН в присутствии полистирола; (в) образец 3, ВВН в присутствии полистирола с нанокатализатором Fe₃O₄; (г) образец 4, ВВН в присутствии полиэтиленгликоля, (д) образец 5, ВВН в присутствии полиэтиленгликоля с NiO/микросфера; (е) образец 6, ВВН в присутствии полиутиленгликоля с микросферой. Составы исследуемых образцов приведены выше.

ских добавок и доноров водорода представлены на рис. 1 и рис. 2.

На рис. 1 показано, что потеря массы ВВН начинается от 471 К, а при добавлении различных каталитических добавок и полимеров температура термического разложения высоковязкой нефти увеличивается приблизительно на 50 К. Составы образцов смесей ВВН с полимерами и катализаторами в массовых долях приведены ниже:

Образец 1. ВВН без добавок.

Образец 2. В присутствии полистирола - 0.833:0.167.

Образец 3. В присутствии полистирола с нанокатализатором Fe₃O₄ – 0.826:0.165:0.008.

Образец 4. В присутствии полиэтиленгликоля – 0.833:0.167.

Образец 5. В присутствии полиэтиленгликоля с NiO/микросфера – 0.826:0.165:0.008.

Образец 6. В присутствии полиэтиленгликоля с микросферой – 0.826:0.165:0.008.

Сравнив термогравиметрические кривые потери массы смесей высоковязкой нефти с полистиролом и полиэтиленгликолем (рис. 1б и 1г), приходим к выводу, что для второго образца в диапазоне температур ~505 К ... ~730 К происходит убыль массы, о чем свидетельствует ход кривой потери массы (для второго образца ~70%, а для четвертого образца ~60%).

На рис. 2 приведены скорости потери массы при термическом разложении образцов ВВН в присутствии нанокатализаторов, полимеров и добавок. Самая высокая скорость потери массы наблюдается в присутствии полистирола с нанокатализатором Fe₃O₄, самая низкая – в присутствии полиэтиленгликоля с NiO/микросфера.



Рис. 2. Термогравиметрические кривые скорости потери массы для высоковязкой нефти в присутствии нанокатализатора, каталитических добавок и полимеров: (а) образец 1, высоковязкая нефть; (б) образец 2, ВВН в присутствии полистирола; (в) образец 3, ВВН в присутствии полистирола с нанокатализатором Fe₃O₄:0.008); (г) образец 4, ВВН в присутствии полиэтиленгликоля; (д) образец 5, ВВН в присутствии полиэтиленгликоля с NiO/микросфера; (е) образец 6, ВВН в присутствии полиполиэтиленгликоля с микросферой. Составы исследуемых образцов приведены выше.

Для образца 2 – ВВН с полистиролом, при температуре 730 К максимальная скорость потери массы составляет ~0.33 мг/мин, для образца 4 – ВВН с полиэтиленгликолем, максимальная скорость потери массы ~0.45 мг/мин проявляется при 750 К. При добавлении нанокатализатора Fe_3O_4 в смесь, состоящую из высоковязкой нефти и полистирола, скорость потери массы увеличивается и составляет ~0.45 мг/мин. Добавление микросфер и NiO/микросфер в смесь, состоящую из высоковязкой нефти и полиэтиленгликоля, приводит к тому, что при температурах 700–750 К максимальная скорость потери массы составляет ~0.20–0.25 мг/мин.

В результате термического разложения самая высокая скорость потери массы (рис. 2) наблюдается в высоковязкой нефти в присутствии полистирола с нанокатализатором Fe₃O₄, а самая низкая – при термическом разложении высоковязкой нефти в присутствии полиэтиленгликоля с NiO/микросферами.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

По-видимому, изменение скорости потери массы от температуры (рис. 2) связано с наличием в системе термопластичной и эластичной фаз, каждая из которых в зависимости от природы полимеров и катализаторов оказывает влияние на процесс термодеструкции ВВН.

Данные термогравиметрии линеаризуются в координатах

$$\ln[r_i / (m_{i\max} - m_{i\min})] - f\left(\frac{1}{T}\right)$$

где r_i – скорость *i*-той стадии реакции первого порядка, мг/мин; m_i – текущая масса выделившихся на данной стадии летучих веществ, мг; T – абсолютная температура, К (рис. 3). Из уравнения прямой определяется энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

Полученные термокинетические параметры (предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия



Рис. 3. Линеаризация температурной зависимости скорости термодеструкции высоковязкой нефти.

активации *E*) разложения высоковязкой нефти и смесей высоковязкой нефти с нанокатализатором, каталитическими добавками и полимерами, рассчитанные по методу термогравиметрического анализа, приведенному в работе [20], представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, самая высокая величина энергии активации и предэкспоненциального множителя разложения BBH составляет 41.47 кДж/моль и 8.6×10³ с⁻¹ соответственно в присутствии полиэтиленгликоля с микросферой, а низкое значение энергии активации разложения и предэкспоненциального множителя ВВН составляет 15.9 кДж/моль в присутствии полистирола и 5.74 с⁻¹ в присутствии полиэтиленгликоля соответственно. В интервале температур 697-722 К наблюдается наивысшая скорость потери массы исследованного образца смеси ВВН с полистиролом и нанокатализатором Fe₃O₄ (рис. 2), что согласуется с величиной энергии активации 22.3 кДж/моль, Низкое значение скорости потери массы наблюдается для смеси ВВН с полиэтиленгликолем и NiO/микросфера в интервале температур 695– 720 К, а величина энергии активации составляет 30.74 кДж/моль.

Необходимо отметить, что метод расчета термокинетических параметров с использованием всей кривой показывает слабую корреляцию между величинами энергий активации термодеструкции смесей ВВН.

Из табл. 2. видно также, что величина энергии активации в процессе разложения исходной высоковязкой нефти составляет 34.5 кДж/моль, а для смеси, состоящей из ВВН и полиэтиленгликоля, микросферы значение энергии активации возрастает до 41.47 кДж/моль. Также добавление в систему полистирола в качестве донора водорода приводит к уменьшению энергии активации разложения высоковязкой нефти до 15.9 кДж/моль.

Из литературы известно, что в термических процессах третичные атомы водорода полистирольных цепей высоко реакционноспособны по отношению к свободным радикалам [14], а полиэтиленгликоль может выступать в качестве катализатора фазового перехода [16].

Из литературы [22] известно, что для определения кинетических закономерностей деструкции тяжелого углеводородного сырья используются методы неизотермической кинетики и динамической термогравиметрии, которые позволяют рассчитать значения энергии активации, энтальпии и энтропии термодеструкции тяжелого углеводородного сырья при обработке термогравиметрической кривой. Кинетические параметры (константа скорости k и энергия активации E) термического разложения

№ образца	Состав образца	Диапазон температур, К	k_0, c^{-1}	Е, кДж/моль
1	Высоковязкая нефть	471-621	5.4×10^{3}	34.50
2	ВВН в присутствии полистирола	505-730	78.7	15.90
3	ВВН в присутствии полистирола с нанокатализатором Fe ₃ O ₄	522–722	202.1	22.30
4	ВВН в присутствии полиэтиленгликоля	528-753	5.74	30.30
5	ВВН в присутствии полиэтиленгликоля с NiO/микросфера	520–745	1.24×10^{3}	30.74
6	ВВН в присутствии полиэтиленгликоля с микросферой	534–759	8.6×10 ³	41.47

Таблица 2. Термокинетические параметры термического разложения высоковязкой нефти и смесей высоковязкой нефти с нанокатализатором, каталитическими добавками и полимерами (по работе Бухаркиной, [20])
№ образца	Состав образца	Диапазон температур, К	<i>k</i> ×10 ^{−2} , мин ^{−1}	Е, кДж/моль
1	Высоковязкая нефть	471-621	3.56	161.88
2	ВВН в присутствии полистирола	505-730	1.07	45.96
3	ВВН в присутствии полистирола с нанокатализатором Fe ₃ O ₄	522–722	0.74	26.34
4	ВВН в присутствии полиэтиленгликоля	528–753	0.67	21.92
5	ВВН в присутствии полиэтиленгликоля с NiO/микросфера	520-745	1.03	36.54
6	ВВН в присутствии полиэтиленгликоля с микросферой	534–759	1.00	37.32

Таблица 3. Термокинетические параметры термического разложения высоковязкой нефти и смесей высоковязкой нефти с нанокатализатором, каталитическими добавками и полимерами (по работе Гюльмалиева [18])

высоковязкой нефти и смесей высоковязкой нефти с нанокатализатором, каталитическими добавками и полимерами, рассчитанные по методу термогравиметрического анализа, приведенному в работе [18], представлены в табл. 3.

Из табл. З видно, что при добавлении в высоковязкую нефть доноров водорода и нанокатализатора, каталитических добавок энергии активации, а также и температура разложения значительно уменьшаются. При термическом разложении высоковязкой нефти константа скорости равна 3.56×10^{-2} мин⁻¹, а самое низкое значение константы скорости было получено при термическом разложении ВВН в присутствии полиэтиленгликоля.

Величины энергий активации термического разложения образцов (табл. 2, 3) различаются. Возможно это связано с тем, что в методе, представленном в работе Гюльмалиева, используется точка перегиба зависимости потери массы от температуры, а в методе, представленном в работе Бухаркиной – зависимость скорости термодеструкции ВВН от температуры в каждой точке.

Таким образом, метод термогравиметрии позволяет успешно изучать влияние различных факторов на термическое разложение высоковязкой нефти. Добавляя к высоковязкой нефти катализатор, каталитические добавки и полимеры можно изменять скорость процесса термического разложения тяжелого углеводородного сырья.

Методы, представленные в работах А.М. Гюльмалиева и Т.В. Бухаркиной, позволяют рассчитывать кинетические параметры термического разложения высоковязкой нефти и смесей. Первый метод [18] наиболее приемлем для определения скорости

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

термического разложения тяжелого углеводородного сырья. Он заключается в использовании по одной точке перегиба на термогравиметрической кривой, позволяющей с высокой точностью определить термокинетические параметры процесса деструкции высоковязкой нефти (порядок реакции, константу скорости, предэкспоненциальный множитель и энергию активации). Во втором методе [20] термогравиметрическая кривая (зависимость веса образца от температуры при заданной скорости нагрева) представлят собой кривую наклона касательной в каждой точке, с помощью которой определяется скорость деструкции при данной температуре и данной степени разложения. К недостаткам метода следует отнести значительную неточность из-за трудности определения наклона касательной, а также большую трудоемкость расчета.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Едрисов Азамат Тиржанович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3047-8200

Айтбекова Даржан Ергалиевна, докторант, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6839-9711

Тусипхан Алмас, PhD, ORCID: https://orcid. org/0000-0002-6452-4925

Татеева Алма Баймаганбетовна, к.х.н., проф., https://orcid.org/0000-0002-4538-9457

Байкенова Гульжан Гаусильевна, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2816-3341

Байкенов Мурзабек Исполович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8703-0397

Кайкенов Даулет Асанович, PhD

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках программы исследований «Термохимическая переработка тяжелых нефтяных остатков в смеси с первичной каменноугольной смолой в атмосфере коксового газа» при поддержке гранта Министерства образования науки Республики Казахстан (Инвентарный № 0215PK969).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ali M.F., Siddiqui M.N., Redhwi H.H. Study on the conversion of waste plastics/petroleum resid mixtures to transportation fuels // J. Mater. Cycles Waste Manag. 2004. V. 6. № 1. P. 2734. https://doi.org/10.1007/s10163-003-0102-x
- Siddiqui M.N., Redhwi H.H. Catalytic coprocessing of waste plastics and petroleum residue into liquid fuel oils // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2009. V. 86. № 1. P. 141–147. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.05.002
- Ali M.F., Qureshi M.S. Transportation fuels from catalytic co-pyrolysis of plastic wastes with petroleum residues: evaluation of catalysts by thermogravimetric analysis // Petrol. Sci. and Technol. 2013. V. 31. № 16. P. 1655–1673. https://doi.org/10.1080/10916466.2010. 551239
- 4. Ali M.F., Siddiqui M.D. Thermal and catalytic decomposition behavior of PVC mixed plastic waste with petroleum residue // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2005.
 V. 74. № 1–2. P. 282–289. https://doi.org/10.1016/j. jaap.2004.12.010
- Ahmaruzzaman M., Sharma D.K. Characterization of liquid products obtained from cocracking of petroleum vacuum residue with plastics // Energy Fuels. 2006.
 V. 20. № 6. P. 2498–2503. https://doi.org/10.1021/ ef060070c
- Кадиев Х.М., Дандаев А.У., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е., Хаджиев С.Н. Гидроконверсия полиэтилена и шинной резины в смеси с тяжелыми нефтяными остатками // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 65–72. https://doi.org/10.7868/S0023117713020059
- Грингольц М.Л., Дементьев К.И., Кадиев Х.М., Максимов А.Л., Финкельштейн Е.Ш. Химическая переработка отходов полимеров в моторные топлива и нефтехимическое сырье (обзор) // Нефтехимия. 2020. № 4. С. 464–475. https://doi.org/10.31857/ S002824212004005X

- Yizhao Li, Fengyun Ma, Xintai Su, Chao Sun, Jianchao Liu, Zhiqiang Sun, Yanglong Hou Synthesis and catalysis of oleic acid-coated Fe₃O₄ nanocrystals for direct coal liquefaction // Catalysis Communications. 2012. № 26. P. 231–234. https://doi.org/10.1016/j. catcom.2012.06.002
- 9. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 413 с.
- Копытов М.А., Головко А.К., Кирик Н.П., Аншиц А.Г. Термические превращения высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтяных остатков // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 1. С. 16–21. https://doi.org/10.7868/ S0028242113010085
- Айтбекова Д.Е., Ма Фэн Юн, Мейрамов М.Г., Байкенова Г.Г., Кумаков Ф.Е., Тусипхан А., Мухаметжанова С.К., Байкенов М.И. Каталитическая гидрогенизация модельной смеси антрацена и фенантрена // Химия твердого топлива. 2019. Т. 53. № 4. С. 46–55. https://doi.org/10.1134/S0023117719040029
- 12. *Кузнецов Б.Н.*, Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов. Новосибирск: СО РАН, 2012. 212 с.
- Dominguez A., Blanco C.G., Barriocanal C. Gas chromatographic study of the volatile products from co-pyrolysis of coal and polyethylene wastes // J. of Chromatography A. 2001. V. 918. № 1. P. 135–144. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)00736-1
- Fettes E.M., Chemical reactions of polymers. New York: Interscience Publishers a division of John Wiley and Sons, 1964. 536 p.
- Totten G.E., Clinton N.A. Poly[ethylene glycol] derivatives as phase transfer catalysts and solvents for organic reactions // Macromol. Chem. Phys. 1988.
 V. 28. № 2. P. 293–337. https://doi.org/10.1080/ 15583728808085378
- 16. Ji Chen, Scott K.S., Jonathan G.H., Robin D.R. Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media // Green Chemistry. 2005. № 7. P. 64–82. https://doi.org/10.1039/B413546F
- Pereira J.F., Kurnia K.A., Freire M.G., Coutinho J.A., Rogers R.D. Controlling the formation of ionic-liquidbased aqueous biphasic systems by changing the hydrogen-bonding ability of polyethylene glycol end groups // ChemPhysChem. 2015. V. 16. № 10. P. 2219– 2225. https://doi.org/10.1002/cphc.201500146
- Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. М.: Издательство МГУ, 2003. 385 с.
- Папков В.С., Слонимский Г.Л. Микротермогравиметрический анализ термодеструкции полимеров // Высокомолекулярные соединения. 1966. Т. 8. № 1. С. 80–87.

- Букварева О.Ф., Бухаркина Т.В., Кинетика и термохимия процессов термодеструкции углеродсодержащих веществ. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 28 с.
- 21. Лырщиков С.Ю., Стрижак П.А., Шевырев С.А. Определение термокинетических параметров разложения углей и отходов их переработки по резуль-

татам термогравиметрии // Кокс и химия. 2016. № 7. С. 31–38. eLIBRARY ID: 26692664

22. Стрижаков Д.А., Юсевич А.И., Юрачка В.В., Кадиев Х.М., Агабеков В.Е., Хаджиев С.Н. Кинетика термолиза смеси гудрона и сосновых опилок // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 475–482. https://doi. org/10.7868/S0028242116050178 УДК 544.169

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ НА СВОЙСТВА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА ПРИМЕРЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ДВУХ ОБРАЗЦОВ ГУДРОНОВ

© 2021 г. Д. И. Панюкова¹, Р. Н. Магомедов^{1,*}, Е. Ю. Савонина¹, Т. А. Марютина¹

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, 119991 Россия *E-mail: tetrationat@rambler.ru

> Поступила в редакцию 22 мая 2020 г. После доработки 31 августа 2020 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

С использованием комплекса методов анализа [элементный анализ С, H, N, S и O, рентгеноструктурный анализ (PCA), ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия MALDI-TOF и MC-ИСП] определены элементный состав и усредненные молекулярные и структурные параметры асфальтенов, выделенных из образцов тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и вакуумных нефтяных остатков (гудронов) двух различных нефтеперерабатывающих заводов РФ. Выявлено отличие в размерах наноагрегатов асфальтенов тяжелой нефти и гудронов, а также дана оценка влияния состава и молекулярной структуры асфальтенов на состав и свойства исследуемых образцов тяжелого нефтяного сырья.

Ключевые слова: тяжелое нефтяное сырье, тяжелая нефть, нефтяные остатки, асфальтены, молекулярная структура асфальтенов

DOI: 10.31857/S0028242121030047

В связи с истощением запасов легких нефтей и возрастающим потреблением дистиллятных нефтепродуктов в процессы нефтепереработки все в в большей степени вовлекается низкокачественное тяжелое нефтяное сырье (THC) (высоковязкие нефти, природные битумы, нефтяные остатки), характеризующееся высоким содержанием ароматических углеводородов, смол и асфальтенов [1]. Среди групповых компонентов нефтяных дисперсных систем (НДС) асфальтены отличаются наиболее сложным составом (гетероатомы, коксовый остаток, металлы – преимущественно V и Ni), обуславливающим разнообразие их свойств [1–4].

В настоящее время для описания молекулярной структуры асфальтенов предложено две основные модели: «континент» и «архипелаг» [2, 5–8]. Наиболее совершенная модель для описания молекулярных характеристик предложена Маллинсом – «Модифицированная модель Йена» [7]. Фундаментом модели является «континентальная»

молекула, как наиболее стабильная и часто встречающаяся в составе асфальтенов. В соответствии с этой моделью молекула асфальтенов содержит центральный полициклический ароматический фрагмент (ПАФ), окруженный боковыми алкильными заместителями. Молекула «континент» состоит из объемного ПАФ (7-8 колец) и коротких периферийных заместителей длиной в 5-6 атомов углерода. Модель же «архипелаг», напротив, характеризуется небольшим ПАФ (5-7 колец) и длинными алкильными заместителями (более 6 атомов углерода). Из-за особенностей состава ПАФ является основным центром межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, который предопределяет основное свойство асфальтенов - способность к ассоциации [6, 8, 9]. Благодаря этому свойству, асфальтены в нефтяном сырье формируют наноагрегаты и кластеры, оказывающие влияние на характеристики НДС. Таким образом, асфальтеновые ассоциаты в зависимости от размера способны стабилизировать водонефтяные эмульсии [3, 4], дестабилизировать НДС [4, 5] и т.д.

Известно, что реологические и физико-химические свойства НДС зависят не только от концентрации, но и молекулярной и коллоидной структуры асфальтенов [5, 10–12], потребность в изучении которой возрастает в связи с необходимостью разработки новых и усовершенствования применяемых технологий добычи и переработки ТНС. Особую актуальность приобретает определение структурных особенностей асфальтенов ТНС и поиск взаимосвязи структура–свойства.

В настоящей работе проведено определение состава и молекулярной структуры асфальтенов, выделенных из образцов тяжелой нефти и двух вакуумных нефтяных остатков (гудронов). С помощью комплекса физико-химических методов анализа рассчитаны усредненные молекулярные структурно-групповые и геометрические параметры образующихся упаковок асфальтенов. Выявлены особенности строения асфальтенов выбранных образцов ТНС и проведена оценка влияния их состава и структурной организации на свойства исходных нефтяных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ Материалы

В качестве исходных нефтяных образцов были исследованы: тяжелая нефть Ашальчинского месторождения (HT); два вакуумных нефтяных остатка (гудрона), являющихся продуктами блоков атмосферно-вакуумной трубчатки (АВТ) на нефтеперерабатывающих предприятиях (НПЗ) АО «ТАНЕКО» (Г1) и ООО «Лукойл-Ухтанефтепереработка» (Г2). Тяжелая нефть данного месторождения, несмотря на относительно невысокую концентрацию асфальтенов, содержит большое количество тяжелых металлов и серы, что представляло интерес с точки зрения изучения состава и структуры асфальтенов образца НТ и их сопоставления с асфальтенами гудронов, вырабатываемых на НПЗ. В свою очередь, образцы гудронов Г1 и Г2 были выбраны из соображений существенного различия как микроэлементного и элементного состава, так и физических свойств, имея при этом сопоставимое содержание асфальтенов и групповой химический состав.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Выделенным образцам асфальтенов были присвоены условные обозначения А-НТ, А-Г1 и А-Г2, соответственно.

Анализ нефтяных образцов

Методы анализа состава и свойств исходных образцов ТНС. Содержание асфальтенов. Осаждение асфальтенов и определение их массовой доли в составе образцов ТНС проводилось согласно ASTM D 6560 (IP 143) [13].

Плотность. Определение плотности образца НТ проводили в соответствии с ASTM D 5002 на автоматическом измерителе плотности DA-500; плотность образцов Г1 и Г2 определяли пикнометрическим методом в соответствии со стандартной методикой ГОСТ 32183-2013.

Температура размягчения. Измерение температуры размягчения методом «кольцо и шар» выполнено по ГОСТ 33142-2014 для образцов Г1 и Г2; стандартная методика не распространяется на нефти.

Динамическая вязкость. Динамическую вязкость образцов THC определяли на ротационном вискозиметре Brookfield DV2TRV в соответствии с методическими указаниями к вискозиметру. Определение вязкости нефти и гудронов проводили при температурах 20 и 100°С, соответственно. Температура в 100°С была выбрана в качестве оптимума для гудронов, т.к. при этом оба образца достигали текучего состояния. При погружении шпинделя в емкость с гудроном в этих условиях он свободно подвергался перемешиванию, нагревание не сопровождалось выделением летучих соединений.

Содержание микроэлементов (V, Ni). Содержание наиболее распространенных в составе ТНС металлов (V, Ni) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) на масс-спектрометре Agilent 7900 в соответствии с ASTM D 5708 после предварительной подготовки образцов к анализу по методике ASTM D 7876.

Содержание серы. Определение концентрации серы в образцах проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе Спектроскан SL в соответствии с ГОСТ 32139-2013.

Коксовый остаток. Массовую долю коксового остатка ТНС определяли по методу Конрадсона на автоматическом анализаторе коксового остатка ACR-6 согласно ASTM D 189 [14].

Групповой состав. Изучение группового химического состава проводили методом тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ТСХ-ПИД) в соответствии с методикой стандарта IP 469 на анализаторе Iatroscan MK-6S [15]. Стандарт позволяет определить четыре группы углеводородов: насыщенные, ароматические, полярные I и полярные II. Согласно стандарту IP 469 полярные I – полярные соединения с низкой молекулярной массой, содержащие азот, серу, кислород (например, бензохинолины, карбоновые кислоты, фенолы, металлопорфирины); полярные ІІ – полярные соединения с высокой молекулярной массой, этот класс соединений аналогичен, но не идентичен асфальтенам, нерастворимым в н-гептане и определяемым по стандартным методикам IP 143/ASTM D 6560 [13].

Методы анализа выделенных образцов асфальтенов

Элементный анализ. Определение концентрации элементов в выделенных асфальтенах проводили методом Прегла–Думоса путем динамического сжигания пробы в присутствии чистого кислорода с последующим разделением на хроматографической колонке образующихся газов: CO₂, N₂, H₂O, SO₂ [16]. Анализ проводили на элементном анализаторе Thermo Scientific Flash EA-2000.

Содержание микроэлементов (V, Ni). Содержание V и Ni в составе асфальтенов определяли аналогично пункту по определению содержания данных металлов в составе исходных образцов THC.

Средняя молекулярная масса. Средние молекулярные массы (MM) асфальтенов определяли методом масс-спектрометрии с лазернодесорбционной ионизацией с времяпролетным масс-анализатором (MALDI-TOF) на масс-спектрометре Bruker Autoflex Speed, оснащенном твердотельным УФ-лазером с длиной волны $\lambda = 355$ нм, в линейном режиме и с регистрацией положительных однозарядных ионов (диапазон регистрируемых масс 500-5000 Да). В качестве матрицы использовали раствор 2,5-дигидроксибензойной кислоты в дихлорметане (30 мг/мл). Растворы матрицы и аналитов (2 мг/мл в толуоле) наносили на подложку последовательно после высыхания в порядке матрица-аналит-матрица. Значения средних ММ оценены по расположению экстремума на масс-спектрах.

ЯМР-спектроскопия. ¹Н и ¹³С *ЯМР-спектры* асфальтенов записаны с использованием спектрометра Bruker Avance III HD 500, оснащенного криодатчиком повышенной чувствительности Bruker Prodigy CPBBOH&F. Рабочие частоты ЯМР-спектрометра: 500.13 МГц для ¹Н и 125.76 МГц для ¹³С, соответственно. Растворы образцов асфальтенов (3.5 мас. %) готовили в дейтеробензоле (99.9%); тетраметилсилан (99.6%) использовали в качестве внутреннего стандарта. Полученные растворы выдерживали 12 ч. После записи спектров проводили интегрирование в пределах границ химических сдвигов, характерных для асфальтенов, рассчитывали структурно-групповые параметры молекул асфальтенов с использованием комплекса методов (ЯМР-спектроскопия, элементный анализ, масс-спектрометрия) [5, 17–19].

Рентгеноструктурный анализ (РСА). Рентгеновские дифрактограммы асфальтенов получали на рентгеновском дифрактометре Rigaku Rotaflex RU-200, оснащенном вращающимся медным анодом (длина волны излучения $\lambda = 1.542$ Å), горизонтальным гониометром фирмы Rigaku D/MAX-b, фокусирующим графитовым кристаллом-монохроматором и сцинтилляционным детектором. Регистрацию дифрактограмм осуществляли в геометрии Брэгга-Брентано в режиме непрерывного θ -2 θ сканирования в угловом диапазоне 5°-90° по 20, шагом сканирования 0.04° и скоростью 2°/мин. Полученные дифрактограммы сглаживали, проволили деконволюцию с выявлением характерных дифракционных максимумов для асфальтеновых структур, рассчитывали геометрические параметры афальтеновых наноагрегатов [17-22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ Характеристика ТНС

Состав и свойства исследуемых образцов ТНС представлены в табл. 1.

Как и ожидалось, образцы нефтяных остатков по сравнению с образцом нефти характеризуются более высоким содержанием асфальтенов и полярных смолисто-асфальтеновых веществ (полярные соединения I и II). Асфальтены – наиболее тяжелые и высокомолекулярные компоненты НДС, обладающие наибольшей ароматичностью, что обуславливает существенные различия плотности и ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ

Параметр	Единицы измерения	HT	Г1	Г2
Содержание асфальтенов, А	мас. %	3.6	6.8	8.5
Температура размягчения, <i>Т</i> р	°C	—	38.0	54.0
Плотность, р	кг/м ³	965.6	1007.0	1014.0
Динамическая вязкость, η ^а	мПа∙с	2500.0	1400.0	2500.0
Содержание ванадия, V	мкг/г	197	227	102
Содержание никеля, Ni	ΜΚΓ/Γ	46	64	76
Содержание серы, S	мас. %	3.9	3.0	2.1
Коксуемость, К	мас. %	9.9	18.5	19.6
Групповой углеводородный состав:	мас. %			
насыщенные		7.5	4.8	8.5
ароматические		57.2	50.6	42.4
полярные I		23.5	30.6	30.6
полярные II		11.8	14.0	18.5

Таблица 1. 🤇	Физико-химические	характеристики	образцов и	сследуемой тя:	желой нефти	(HT)	и гудронов	[Γ1	иΓ	2)
--------------	-------------------	----------------	------------	----------------	-------------	------	------------	-----	----	----

^а Динамическая вязкость для нефти измерена при $T = 20^{\circ}$ С, для гудронов – при $T = 100^{\circ}$ С.

коксуемости нефти и нефтяных остатков (табл. 1). Еще более резкое изменение характерно для вязкости, которая является наиболее чувствительной к содержанию асфальтенов, формирующих частицы дисперсной фазы вследствие своей возможности к агрегации и самоассоциации. По данным статьи [2] на примере модельных растворов показано увеличение вязкости за счет повышения в них концентрации асфальтенов определенного типа – А1 («континент»), являющихся пропагаторами агрегирования [6]. В свою очередь, увеличение размеров и усиление способности к ассоциации асфальтеновых частиц за счет проявления комплекса внутри- и межмолекулярных взаимодействий с ростом концентрации асфальтенов в системе являются одними из основных факторов, определяющих реологические и структурно-механические свойства НДС [23]. В целом наблюдается общая тенденция увеличения плотности, вязкости и коксуемости с ростом содержания асфальтенов в нефтяных образцах независимо от их типа и происхождения. Необходимо отметить значительные изменения температуры размягчения и вязкости при незначительном изменении содержания асфальтенов в образцах гудронов. Так, увеличение концентрации асфальтенов на 1.7 мас. %. при переходе от Г1 к Г2 способствует увеличению температуры размягчения на 16°С и вязкости на 1100 мПа·с.

Наибольшее содержание серы среди исследуемых образцов (3.9 мас. %) имел образец тяжелой

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

нефти, несмотря на более низкие относительно нефтяных остатков суммарную концентрацию полярных соединений и содержание асфальтенов. Также следует отметить, что содержание V в нефти сопоставимо с его содержанием в образце Г1 и выше, чем в образце Г2. Можно проследить известную корреляцию между концентрациями ванадия и серы в образцах остатков [24]. Однако зависимость концентрации ванадия в гудронах от концентрации асфальтенов носит обратный характер, т.е. содержание ванадия снижается, несмотря на увеличение содержания асфальтенов в составе (табл. 1).

Характеристика асфальтенов нефти и нефтяных остатков

Элементный состав. Результаты элементного анализа выделенных асфальтенов приведены в табл. 2.

Наличие в составе асфальтенов функциональных групп, образованных гетероатомами, а также металлов (V, Ni), образующих при взаимодействии с ними металлокомплексные соединения, определяет полярность асфальтенов [9]. В первом приближении полярность образцов можно оценить на основании суммарного количества металлов и гетероатомов без проведения идентификации типа функциональных групп и соединений металлов [25].

Наибольшее содержание гетероатомов и металлов в А-НТ позволяет объяснить наблюдаемую наибольшую сернистость и высокую концентра-

Элемент	Единицы измерения	A-HT	Α-Γ1	А-Г2
V	ΜΚΓ/Γ	2156	1179	476
Ni	ΜΚΓ/Γ	517	333	416
С	мас. %	81.24	84.90	85.16
Н	мас. %	7.46	7.35	7.71
Ν	мас. %	1.75	1.60	1.46
S	мас. %	7.67	4.07	3.70
Oa	мас. %	1.88	2.08	1.97
H/C	моль/моль	1.10	1.04	1.08

Таблица 2. Элементный состав асфальтенов, выделенных из тяжелой нефти (А-НТ) и гудронов (А-Г1, А-Г2)

^а Определено по разности.

цию ванадия в нефти, несмотря на заметно более низкое содержание асфальтенов по сравнению с образцами гудронов (табл. 1). При этом наблюдается симбатное изменение содержания металлов и содержания серы и азота в асфальтенах, что подтверждает нахождение ванадия и никеля в нефти в форме различных комплексных соединений с данными гетероатомами, в том числе металлопорфиринов. Образец асфальтенов А-Г2 имеет наименьшее содержание гетероатомов и ванадия, что по всей видимости является причиной более низкого содержания ванадия и серы в данном образце гудрона при наибольшей концентрации асфальтенов в его составе (табл. 1). Несмотря на предполагаемую высокую полярность, асфальтены нефти А-НТ имели более высокое атомное соотношение Н/С по сравнению с асфальтенами гудронов, что является показателем их более низкой ароматичности (табл. 2).

Таким образом, полярность асфальтенов, наряду с их концентрацией, – один из основных факторов, определяющих содержание гетероатомов и тяжелых металлов в ТНС. Как следствие, для тяжелой нефти при более низкой концентрации асфальтенов может быть характерно сопоставимое или большее содержание металлов и серы относительно нефтяных остатков.

Структурно-групповой анализ асфальтенов. На основании данных элементного анализа и значений средних ММ были рассчитаны обобщающие параметры, позволяющие оценить особенности строения ПАФ и периферийной части молекул асфальтенов. В табл. 3 представлены абсолютные количества атомов (размерность – «штука») [17, 26] и усредненные молекулярные структурно-групповые параметры асфальтенов исследуемых образцов ТНС. В свою очередь, усредненные параметры надмолекулярных структур асфальтенов были рассчитаны на основании результатов РСА образцов (табл. 4).

Образцу А-НТ соответствует более низкая ММ, наименьшее общее количество ароматического водорода и углерода и фактор ароматичности по сравнению с асфальтенами гудронов (табл. 3), что согласуется с более высоким соотношением Н/С. Среди асфальтенов гудронов образец А-Г2 отличается несколько большей ароматичностью и количеством ароматического углерода в молекулах. Как известно, молекулярная структура асфальтенов оказывает непосредственное влияние на агрегацию молекул. В частности, более высокая ароматичность и число ароматических колец способствуют увеличению энергии ассоциации молекул и размеров образующихся агрегатов [9]. В этой связи, полученные данные ЯМР-анализа хорошо согласуются с результатами РСА и усредненными значениями структурных параметров упаковок молекул, образующих надмолекулярную структуру. Согласно табл. 4, А-НТ характеризуются наименьшим диаметром ароматического листа (L_a), количеством ароматических листов в стопке (М) и высотой стопки (L_c). Термин «ароматические листы» в данном случае обозначает ароматические плоскости молекул асфальтенов, сложенные в упаковки/ стопки, а «высота стопки» - усредненный размер (усредненная высота) ароматических кластеров, расположенных перпендикулярно плоскости листа [17-22, 26]. Стоит отметить, что наблюдаемое нами изменение структурных параметров асфальтенов, в частности, увеличение количества молекул и высоты соответствующих упаковок при переходе от образца тяжелой нефти к образцам гудронов также

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ

	15 51 1	<i>y</i> 1 1 1	()		
Определение	Параметр	Диапазон регистрируемых масс (Да)/химических сдвигов (ррт)	A-HT	Α-Γ1	А-Г2
Средняя молекулярная масса	MM ^a	500-5000	1500	1680	1710
Абсолютное количество	H _{aπ}	0.5-4.5	103	112	120
алифатического водорода					
Атомы водорода в ү-положении	Ηγ	0.5-1.0	21	26	27
и далее по отношению к					
ароматическому кольцу					
Атомы водорода в β-положении по	H_{β}	1.0-1.9	57	65	70
отношению к ароматическому кольцу					
Атомы водорода в α-положении по	H_{α}	1.9–4.5	25	21	23
отношению к ароматическому кольцу					
Абсолютное количество	H _{ap}	5.0-10.0	9	11	12
ароматического водорода					
Абсолютное количество	С _{ал}	10.0-70.0	31	31	30
алифатического углерода					
Абсолютное количество	C _{ap}	100.0-170.0	71	88	91
ароматического углерода		C			
Фактор ароматичности	$f_{\rm a}$	<u> </u>	0.70	0.74	0.75
		$c_{\rm ap} + c_{\rm a\pi}$			
Ллина боковых алкильных	п	$H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}$	4	5	5
заместителей (цепей)		$-\frac{\alpha - \beta - \gamma}{H}$			
		ιι _α			

Таблица 3.	Усредненные мол	екулярные ст	груктурно-гру	пповые парамет	гры асфальтенов	(A)
						· ·

^а Значения определены по расположению экстремума на масс-спектрах.

Таблица 4. Усредненные геометрическ	кие параметры асфальтенов (А)
-------------------------------------	-------------------------------

Параметр	Единица измерения	Формула для расчета	A-HT	А-Г1	А-Г2
Расстояние между ароматическими листами, $d_{\rm m}$	Å	$\frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}}$	3.52	3.52	3.51
Расстояние между алифатическими слоями (боковые заместители или насыщенные кольца), <i>d</i> _у	Å	$\frac{5\lambda}{8\sin\theta_{\gamma}}$	5.90	5.64	5.79
Средний диаметр ароматического листа, L _a	Å	$\frac{1.84\lambda}{\omega\cos\theta_{10}}$	19.0	19.3	19.4
Средняя высота стопки ароматических листов, $L_{\rm c}$	Å	$\frac{0.9\lambda}{\omega\cos\theta_{002}}$	18.2	22.1	21.4
Количество ароматических листов в стопке, М	ШТ.	$\frac{L_{\rm c}}{d_{\rm m}}$ + 1	6.2	7.3	7.1
Количество ароматических колец в листе, NO _{ар}	ШТ	$\frac{L_{\rm a}}{2.667}$	7.1	7.2	7.3

согласуется с результатами работы [27]. Авторами данной работы на основании результатов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было показано, что асфальтены двух образцов вакуумных нефтяных остатков с НПЗ Китая и Венесуэлы имеют большее усредненное количество слоев в упаковках по сравнению с асфальтенами образца природного битума из нефтяных песков (Бутон, Индонезия). Помимо этого, при переходе от гудронов к битуму наблюдалось увели-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

чение среднего межслоевого расстояния в асфальтеновых стопках [27]. В нашем случае расстояние между ароматическими листами (d_m) для образца А-НТ и образцов А-Г практически не изменялось, что может быть связано с высокой полярностью асфальтенов нефти, способствующей усилению взаимодействия и притяжения ПАФ за счет большого количества гетероатомов и металлов и компенсирующей их меньший размер [9]. Также необходимо отметить наибольшее значение показателя d_{y} для A-HT (5.90 Å). Можно предположить, что схожие расстояния между ароматическими листами в упаковках асфальтенов образцов тяжелой нефти и гудронов поддерживаются в том числе благодаря изменению расстояния между алифатическими слоями. Вероятно, в А-НТ алкильные заместители для сохранения баланса с высокополярным ПАФ проявляют наибольшее отталкивание.

Для асфальтенов гудронов также прослеживается зависимость геометрических параметров образующихся упаковок от строения молекул. Так, более высокая ароматичность А-Г2 приводит к увеличению количества ароматических колец в листе (NO_{ap}) и L_a и способствует некоторому уменьшению $d_{\rm m}$, что может свидетельствовать о формировании более упорядоченной структуры в данном случае. В работе [11] было показано, что наряду с концентрацией асфальтенов более регулярная и упорядоченная слоистая структура (высокая степень упорядоченности ароматических листов) асфальтенов способствует увеличению температуры размягчения асфальта. Известно, что вязкость является функцией температуры и наиболее чувствительным параметром к содержанию асфальтенов. В результате, повышенные концентрации асфальтенов с высокой степенью упорядоченности будут способствовать увеличению как температуры размягчения сырья, так и его вязкости. Основным предшественником кокса является входящий в состав асфальтенов ПАФ, формирующий слоистую надмолекулярную структуру ассоциатов, в то время как алкильные заместители в составе молекул асфальтенов создают стерические препятствия к ассоциации и структурному упорядочению [9]. Увеличение размеров ПАФ должно сопровождать повышение количеств образующегося при термическом разложении коксового остатка. Ароматичность наряду со степенью упорядоченности ароматических листов также оказывает влияние на вязкость [11, 12]. Таким образом, можно предположить, что структура асфальтенов А-Г2 вносит свой вклад в изменение свойств образца гудрона, способствуя увеличению температуры размягчения и вязкости, а также коксуемости Г2 по сравнению с Г1 при близкой концентрации асфальтенов в их составе (см. табл. 1).

В свою очередь, высокие значения показателей C_{ap} и f_{a} , небольшое количество H_{ap} и сопоставимое количество NO_{ap} позволяют судить о присутствии объемного ПАФ в составе молекул асфальтенов. По результатам анализа распределения параметра Н_{ал} установлено, что длина боковых алкильных цепей (*n*) для всех образцов асфальтенов не превышает 5 атомов углерода и является «короткой» [5-8, 17-19]. Выявлена особенность распределения Нап в зависимости от положения относительно ароматического кольца. Наибольшее количество водорода в β-положении при сопоставимом содержании водорода в α- и γ-положениях характерно также для всех асфальтенов (табл. 3). Специфика такого распределения связана с количеством и расположением CH₂- и CH₃-групп. Исходя из количества водорода в β -положении и $n \sim 5$, показано преимущественное содержание СН₂-групп, входящих в состав алкильных цепей и нафтеновых колец. Учитывая наличие коротких боковых заместителей и размеры поликонденсированного ядра, состоящего в среднем из 7 ароматических колец (NO_{ap}), можно сделать предположение о значительной доле «континентальных» молекул в составе исследуемых образцов [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением комплекса физико-химических методов анализа определены свойства, элементный и групповой химический состав выбранных образцов ТНС, а также элементный состав, молекулярная масса и структурные характеристики выделенных из них асфальтенов.

Показано, что в отличие от асфальтенов исследуемых образцов нефтяных остатков асфальтены тяжелой нефти Ашальчинского месторождения характеризуются более низкой средней молекулярной массой (1500 против ~1700), меньшим количеством атомов ароматического углерода (71 против ~90) и фактором ароматичности (0.70 против 0.74– 0.75), а также меньшими размерами упаковок молекул, образующих надмолекулярную структуру. Асфальтеновые агрегаты нефти состояли в среднем из меньшего количества молекул (6 против 7) и имели как меньшую высоту стопки ароматических листов (~18 против ~21–22 Å), так и диаметр ароматического листа (19.0 против 19.3–19.4 Å).

Содержание металлов в асфальтенах в значительной степени определяется полярностью молекул и, в частности, содержанием в их составе атомов серы и азота, способных к образованию координационных связей с ванадием и никелем. В свою очередь, полярность асфальтенов, наряду с их концентрацией, является одним из основных факторов, определяющих содержание гетероатомов и тяжелых металлов в ТНС.

Увеличение содержания асфальтенов, степени их ароматичности, размеров и упорядоченности образуемых агрегатов сопровождается увеличением плотности, вязкости, температуры размягчения (для нефтяных остатков) и коксуемости ТНС. Так, увеличение концентрации асфальтенов в гудроне на 1.7 мас. % и степени их ароматичности с 0.74 до 0.75 при одновременном увеличении среднего размера ароматического листа на 0.1 Å и уменьшении расстояния между листами на 0.01 Å в упаковках агрегатов сопровождалось ростом плотности и вязкости нефтяного остатка с 1007 кг/м³ и 1400 мПа·с до 1014 кг/м³ и 2500 мПа·с, а также увеличением температуры размягчения и коксуемости на 16°С и 1.1 мас. %, соответственно. На основании этого можно утверждать, что реологические и эксплуатационные свойства НДС зависят не только от содержания асфальтенов, но и структурных характеристик молекул асфальтенов и образуемых ими агрегатов.

Для подтверждения и/или уточнения выявленных закономерностей необходимо проведение дальнейших исследований с большой выборкой образцов тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Авторы надеются, что проводимые исследования расширят представление о структурной организации асфальтенов различных видов ТНС и их влиянии на свойства НДС. Вместе с тем исследования в данном направлении должны способствовать более глубокому пониманию и оптимизации процессов облагораживания и переработки ТНС. В частности,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

полученные данные анализа планируется использовать для дальнейшего изучения влияния состава и структурных характеристик асфальтенов на эффективность процесса сольвентной деасфальтизации исследуемых в текущей работе образцов ТНС, проводимого с добавлением наноразмерных сорбционных материалов [28].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Панюкова Дарья Игоревна, ORCID: https://orcid. org/0000-0001-6847-0162

Магомедов Рустам Нухкадиевич, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1682-7024

Савонина Елена Юрьевна, к.х.н., ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-7570-4764

Марютина Татьяна Анатольевна, д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5591-2133

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта №18-29-06044 мк.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979. 269 с.
- Tukhvatullina A.Z., Barskaya E.E., Kouryakov V.N., Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Supramolecular structures of oil systems as the key to regulation of oil behavior // J. Pet. Environ. Biotechnol. 2013. V. 4. № 4. P. 1–8. https://doi.org/10.4172/2157-7463.1000152
- Honse S.O., Mansur C.R.E., Lucas E.F. The influence of asphaltenes subfractions on the stability of crude oil model emulsions // J. Braz. Chem. Soc. 2012. V. 23. № 12. P. 2204–2210. https://doi.org/10.1590/S0103-50532013005000002
- Акбарзаде К., Хаммами А., Харрат А., Чжан Д., Алленсон С., Крик Д., Кабир Ш., Джамалуддин А.Д., Маршалл А.Дж., Роджерс Р.П., Маллинс О.К., Солбаккен Т. Асфальтены: проблемы и перспективы // Нефтегазовое обозрение. 2007. Т. 2. С. 28–53 [Akbarzadeh K., Наттат А., Kharrat A., Zhang D., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A.J., Marshall A.G.,

Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T. Asphaltenes – problematic, but rich in potential // Oilfield review. 2007. V. 19. № 2. P. 22–43].

- 5. *Mullins O.C., Sheu E.Y.* Structure and dynamics of asphaltenes. N.Y.: Springer. 1998. 438 p.
- 6. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034– 1050 [Ganeeva Yu.M., Yusupova T.N., Romanov G.V. Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. Р. 993–1008. https://doi.org/10.1070/ RC2011v080n10ABEH004174]
- Mullins O.C. The asphaltenes // Annual Review of Analytical Chemistry. 2011. V. 4. P. 393–418. https:// doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849
- Mullins O.C. The modified Yen model // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 4. P. 2179–2207. https://doi.org/10.1021/ ef900975e
- Sedghi M., Goual L., Welch W., Kubelka J. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. № 18. P. 5765–5776. https://doi.org/10.1021/jp401584u
- 10. *Ramirez-Corredores M.M.* The science and technology of unconventional oils: finding refining opportunities. L.: Academic Press. 2017. 745 p.
- Fan M., Sun X., Xu Z., Zhao S., Xu C., Chung K.H. Softening point: an indicator of asphalt granulation behavior in the selective asphaltene extraction (SELEX-Asp) process // Energy & Fuels. 2011. V. 25. № 7. P. 3060–3067. https://doi.org/10.1021/ef2003359
- 12. Ariza E., Chaves-Guerrero A., Molina V.D. Effect of average molecular parameters of asphaltenes on the rheological properties of crude oils from Colorado oil field // Energy & Fuels. 2018. V. 32. № 6. P. 6557–6564. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00664
- ASTM D6560-12 (IP 143) Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products // ASTM International. 2012. 6 p.
- ASTM D189-14 Standard test method for Conradson carbon residue of petroleum products // ASTM International. 2014. 7 p.
- 15. IP 469/01-2006 Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection // Energy Institute (Institute of Petroleum). 2006. 6 p.
- Xia W., Xu T., Wang H. Thermal behaviors and harmful volatile constituents released from asphalt components at high temperature // J. of Hazardous Materials. 2019. V. 373. P. 741–752. https://doi.org/10.1016/j. jhazmat.2019.04.004
- Liu Y.-J., Li Z.-F. Structural characterisation of asphaltenes during residue hydrotreatment with light cycle oil as an additive // J. of Chemistry. 2015. V. 2015. P. 1–8. https://doi.org/10.1155/2015/580950

- Michael G., Al-Siri M., Khan Z.H., Ali F.A. Differences in average chemical structures of asphaltene fractions separated from feed and product oils of a mild thermal processing reaction // Energy & Fuels. 2005. V. 19. № 4. P. 1598–1605. https://doi.org/10.1021/ef0498541
- Ali F.A., Ghaloum N., Hauser A. Structure representation of asphaltene GPC fractions derived from Kuwaiti residual oils // Energy & Fuels. 2006. V. 20. № 1. P. 231–238. https://doi.org/10.1021/ef050130z
- AlHumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study // Fuel. 2015. V. 150. P. 558–564. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2015.02.076
- 21. Christopher J., Sarpal A.S., Kapur G.S., Krishna A., Tyagi B.R., Jain M.C., Jain S.K., Bhatnagar A.K. Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry // Fuel. 1996. V. 75. № 8. P. 999–1008. https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00023-3
- 22. Yen T. F., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-Ray diffraction // Anal. Chem. 1961. V. 33. № 11. P. 1587–1594. https:// doi.org/10.1021/ac60179a039
- Gray M.R., Tykwinski R.R., Stryker J.M., Tan X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes // Energy & Fuels. 2011. V. 25. № 7. P. 3125–3134. https://doi.org/10.1021/ef200654p
- Краюшкин В.А., Гусева Э.Е., Морозова Р.М. Геохимия порфиринов и генезис нефти // Геологический журн. 2008. № 4. С. 26–38.
- 25. *Speight J.G.* Petroleum asphaltenes. Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum // Oil & Gas Science and Technology. 2004. V. 59. № 5. P. 467–477. https://doi.org/10.2516/ogst:2004032
- 26. Bansal V., Patel M.B., Sarpal A.S. Structural aspects of crude oil derived asphaltenes by NMR and XRD and spectroscopic techniques // Petroleum science and technology. 2004. V. 22. № 11–12. P. 1401–1426. https:// doi.org/10.1081/lft-200027776
- Zheng C., Zhu M., Zhang D. Characterisation of asphaltenes extracted from an oil sand and two petroleum vacuum residues using HRTEM // Energy Procedia. 2017. V. 105. P. 143–148. https://doi.org/10.1016/j. egypro.2017.03.293
- 28. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А. Влияние наночастиц оксида железа на эффективность сольвентной деасфальтизации нефтяного остатка субкритическим пентаном // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 3. С. 56–63 [Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A. Effect of iron oxide nanoparticle addition on the efficiency of solvent deasphalting of oil residue with subcritical pentane // Russian J. of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 7. Р. 1098–1102. https:// doi.org/10.1134/S1990793120070131]

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

УДК 665.7.033.28

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ ПОКАЗАТЕЛЕЙ УСТОЙЧИВОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Syed Imran Ali^{1,*}, Shaine Mohammadali Lalji¹, Javed Haneef¹, Muhammad Arqam Khan¹, Clifford Louis²

¹ Department of Petroleum Engineering, NED University of Engineering & Technology, Karachi, 75270 Pakistan ² Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, 2500 University Drive NW, Calgary, Alberta, T2N 1N4 Canada *E-mail: engrimran@neduet.edu.pk

> Поступила в редакцию 01 августа 2020 г. После доработки 05 октября 2020 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

Данное исследование направлено на изучение эффективности семи параметров прогнозирования (предикторов) на основе количества насыщенных углеводородов, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов (SARA), которые обычно используются для мониторинга риска осаждения асфальтенов в сырой нефти. Для прогнозирования используются 45 видов сырой нефти, стабильность которых уже известна из трех различных опытов, представленных в литературе. На основании этих опытов сырая нефть подразделяется на три состояния, по 15 проб нефти в каждом. Для определения эффективности предикторов проводится детальный статистический анализ. Установлено, что показатели предикторов изменяются при их применении к пробам нефтей из различных групп. Так, результаты показывают, что индекс коллоидной нестабильности (СП), график Станкевича (SP), классификатор стабильности Чамкалани (CSC) и модифицированный график Джамаля (M Jamal) являются хорошими методами прогнозирования для нестабильных проб, в то время как индекс стабильности (SI) и график Джамалуддина (Jamal) лучше прогнозируют стабильные пробы. Индекс коллоидной стабильности (CSI) оказался лучшим методом прогнозирования с точки зрения средней точности трех групп.¹

Ключевые слова: асфальтены, осаждение, предикторы, стабильность, нестабильность, SARA

DOI: 10.31857/S0028242121030059

Проблема осаждения асфальтенов появилась в 1837 г. и актуальна для нефтяной промышленности на протяжении десятилетий [1, 2]. Асфальтены называют «холестерином нефти», потому что при определенных неблагоприятных условиях они начинают выпадать в осадок, превращаясь впоследствии в твердые отложения [3]. Осаждение асфальтенов относится к процессу, в котором они отделяются от сырой нефти, но остаются в ней во взвешенном состоянии благодаря своему небольшому размеру. Со временем частицы увеличиваются в размере за счет объединения друг с другом с образованием постепенно оседающих «хлопьев» асфальтенов [4, 5]. Отложения асфальтенов могут происходить как при добыче, так и при переработке нефти. Проблема может привести к техническим и финансовым трудностям с точки зрения производственных потерь и корректирующих действий [6–8].

Сырая нефть представляет собой сложную смесь углеводородов. Ее обычно подразделяют на четыре фракции: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены (SARA) [9, 10]. Среди этих фракций асфальтены – самые тяжелые и наиболее полярные компоненты нефти [10]. С точки зрения растворимости асфальтены обычно описываются как фракция сырой нефти, растворимая в ароматических соединениях (толуол,

¹ Дополнительные материалы для этой статьи, содержащие рис. S1–S15, доступны по doi 10.31857/S0028242121030059 для авторизованных пользователей.

бензол), но нерастворимая в *н*-алканах (*н*-пентан, *н*-гептан) [11]. Сырая нефть, не проявляющая склонности к выпадению асфальтенов, классифицируется как стабильная нефть, а в случае осаждения асфальтенов – как нестабильная [12]. Стабильность асфальтенов в сырой нефти зависит от множества факторов, таких как температура, давление, состав и электрокинетические эффекты [13]. В работе Buenrostro–Gonzalez и др. [14] сообщается, что растворимость асфальтенов в сырой нефти существенно зависит от состава, в меньшей степени от давления и косвенно от температуры.

В связи с комплексным характером проблемы были проведены многочисленные исследования стабильности асфальтенов в сырой нефти [15-22]. Многие исследователи твердо убеждены в том, что асфальтены проявляют нестабильность, когда нарушается равновесие между значениями SARA [10]. Смолы прочно связаны с асфальтенами изза своей полярности и образуют защитный слой вокруг асфальтенов. Этот защитный слой разрушается при снижении давления, вызывающего расширение более легких углеводородов, или при смешивании нефти с более легкими сортами. Удаление слоя смолы происходит потому, что смолы смешиваются с более легкими компонентами, в то время как асфальтены не вызывают их агрегации и последующего отложения [10]. Ароматические углеводороды являются хорошими растворителями для асфальтенов, поддерживая их в стабильном состоянии [10]. Carbognani и Espidel [23] сообщили, что проблема отложения асфальтенов может быть общей для тех нефтеносных пластов, которые содержат большое количество насыщенных углеводородов, а не большое количество асфальтенов. Leontaritis и Mansoori [24] предположили, что о стабильности асфальтенов в сырой нефти можно судить по соотношению асфальтенов и смол.

Исследование стабильности асфальтенов в сырой нефти является сложной задачей и для ее решения были разработаны и использованы различные методы. Толуоловый эквивалент (ТЕ) [20], параметр Хейтауса (Heithaus) (или Параметр) [20], Индекс корреляции Горного бюро США – эквивалент толуола (ВСМІ ТЕ) [20] и значение Р компании Shell [25] – вот некоторые из экспериментальных параметров, используемых для определения стабильности сырой нефти. Параметр Shell Р характеризует тенденцию к флокуляции асфальтенов и прямо пропорционален стабильности [26]. Для проведения экспериментов в нефть добавляли осаждающий реактив для определения ее стабильности [20]. Кроме того, применяемые методы чувствительны к типу осаждающих реактивов и используемого оборудования, они дороги, требуют много времени и могут давать ошибочные результаты, если обработка и анализ не выполняются должным образом. Другой способ определить риск осаждения асфальтенов – использование индексов и сводных графиков на основе SARA [15, 27]. Этот метод является быстрым, простым и менее дорогим, так как требует очень мало данных о составе [27]. Он может быть использован в качестве скринингового теста для предварительного изучения стабильности сырой нефти с целью определения сценариев для дальнейшего экспериментального исследования [27].

Индексы и сводные графики на основе SARA часто используются для оценки стабильности сырой нефти [10, 15, 20, 27–31]. Однако у этого метода есть недостатки [27, 28]. Значения SARA могут быть определены различными аналитическими методами, причем значения, полученные каждым методами, аначительно отличаются. Поскольку эти значения используются в качестве исходных данных для индексов и сводных графиков на основе SARA, прогнозирование может давать неточные результаты [27, 28]. Другая проблема заключается в том, что некоторые предикторы или индексы лучше прогнозируют определенный класс нефти или дают завышенный прогноз по определенному классу.

Регеіга и др. [27], прогнозируя состояние стабильности различных сортов нефти с использованием четырех методов прогнозирования, указали, что график, основанный на методе Джамалуддина, предсказывает, что большинство сортов нефти стабильны. Моига и др. [20] экспериментально исследовали стабильность сырой нефти и обнаружили, что индекс коллоидной нестабильности (СІІ) классифицирует всю нефть как нестабильную. R. Guzman и др. [15] в своем исследовании обнаружили, что методы прогнозирования предсказывают нестабильность лучше, чем стабильность.

До сих пор было проведено ограниченное количество исследований для оценки методов прогнозирования стабильности асфальтенов и все они были основаны на качественном анализе. В данном исследовании проводится подробный количественный анализ семи показателей прогнозирования, а именно: Индекса коллоидной нестабильности (CII) [15, 29], Индекса стабильности (SI) [32], Индекса коллоидной стабильности (CSI) [15, 19, 30], графика Станкевича (Stankiewicz plot) (SP) [33], Классификатора стабильности Чамкалани (Chamkalani Stability Classifier) (CSC) [34], Метода Джамалуддина (Jamaluddin Method) (Jamal) [27, 35] и Модифицированного метода Джамалуддина (Modified Jamaluddin's Method) (M Jamal) [27], выполняемого с использованием статистических параметров. Оценка этих методов прогнозирования выполняется по трем различным группам. Две группы относятся к тем пробам нефти, стабильность которых определяется экспериментальным путем, а третья относится к пробам нефти, стабильность которых определяется по опыту эксплуатации. В каждой группе используется пятнадцать проб нефти. Также представлены ограничения методов прогнозирования.

ПАРАМЕТРЫ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Для определения эффективности каждого метода прогнозирования стабильности асфальтенов первым шагом является построение матрицы несоответствий 2×2 или таблицы непредвиденных обстоятельств.

На рис. 1 показана матрица несоответствий с четырьмя возможными исходами. Желтая диагональ представляет правильные, а зеленая диагональ – неправильные прогнозы. Если проба стабильная (положительная) и классифицируется как стабильная (положительная) методом прогнозирования, тогда она называется истинно положительной (TP), но если она классифицируется как нестабильная (отрицательная), она считается ложно отрицательной (FN) или типом погрешности II. С другой стороны, если проба нестабильная (отрицательная) и прогнозируется как нестабильная (отрицательная), то она называется истинно отрицательной (TN), иначе она считается ложноположительной (FP), погрешностью типа I или ложным сигналом [36, 37].

Матрица несоответствий используется для расчета различных параметров эффективности.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 1. Матрица несоответствий 2×2.

В этом исследовании мы рассчитали следующие параметры оценки для определения эффективности различных методов прогнозирования:

1. Точность (АСС)

2. Чувствительность (TPR) и специфичность (TNR).

3. Ложноположительные оценки (FPR) и ложноотрицательные оценки (FNR)

4. Прогностические значения (PPV и NPV).

5. Индекс Юдена (Youden's index) (YI)

6. F-измерение (F-M)

7. Сбалансированный классификационный коэффициент (Balanced classification rate) (BCR)

8. Среднее геометрическое (GM)

9. Каппа Коэна (Cohen's Kappa) (или Карра)

Подробная информация о параметрах оценки доступна в литературе [36, 37].

СБОР ДАННЫХ

Чтобы оценить эффективность методов прогнозирования стабильности асфальтенов, в ходе различных исследований были взяты 45 проб нефти с известным состоянием стабильности. Состояние стабильности этих проб было определено на основании трех различных опытов или групп. Две группы основаны на эксперименте, а одна – на опыте эксплуатации. Каждая группа содержит 15 проб нефти. Группа 1 включает пробы нефти, стабильность которых определяется из опыта эксплуатации [38]. Группа 2 включает пробы нефти, стабильность которых определяется экспериментально методом определения значения Р, разработанным компанией Shell [25, 39]. Стабильность проб нефти из группы 3 определяется экспериментально с

SYED IMRAN ALI и др.

Таблица 1. Аналитические методы, используемые в научных исследованиях для определения составных частей SARA

Ссылки	Используемый метод
Е. Rogel и др. [38]	TLC-FID
О. Ocanto и др. [25], F. Marcano и др. [39]	_
L.G.M. Moura и др. [20]	ASTM D5186-03 и жидкостная хроматография

Таблица 2. Прогнозы семи методов прогнозирования, средние прогнозы и опыт эксплуатации 15 проб нефти из группы 1^{а-г}

Сырая нефть	Sat/Arom	Asph/Resin	Asph+Sat	Arom+Resin	CII	SI	CSI	SP	CSC	Jamal	M Jamal	Avg. PRED	OP. EXP
U2	1.22	0.30	48.20	51.98	U	S	U	U	U	S	U	U	U
U16	1.36	0.22	49.16	50.84	U	S	U	U	U	S	S	U	U
U94	1.1	0.51	53.86	46.23	U	U	U	U	U	U	U	U	U
U16L	1.31	0.36	53.02	47.06	U	U	U	U	U	U	U	U	U
U91	1.42	0.46	53.99	46.00	U	U	U	U	U	U	U	U	U
U98	1.31	0.45	53.09	46.91	U	U	U	U	U	U	U	U	U
U100	1.54	0.23	56.41	43.58	U	S	U	U	U	S	S	U	U
U103	1.51	0.14	56.35	43.66	U	S	U	S	U	S	S	S	U
S4	1.29	0.18	51.33	48.67	U	S	S	S	U	S	S	S	S
S27	1.18	0.60	50.68	49.31	U	U	S	U	U	U	U	U	S
S24S	1.20	2.42	55.68	43.87	U	U	U	U	U	U	U	U	S
S23	1.73	0.16	54.25	45.76	U	S	S	U	U	S	S	S	S
C22	1.80	0.16	56.81	43.19	U	S	S	U	U	S	S	S	S
S20	0.78	0.23	37.38	62.62	S	S	S	U	S	S	S	S	S
S277	0.58	0.27	32.14	67.87	S	S	S	U	S	S	U	S	S

^а Результаты СП, CSI и SI получены из расчетов, а результаты SP, CSC, Jamal и M Jamal получены из сводных графиков SARA. ⁶ Символы U и S обозначают нестабильное и стабильное состояние, соответственно.

^в Sat, Arom, Asph и Resin обозначают насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, асфальтены и смолы, соответственно.

^г Avg. PRED и OP. EXP означает, соответственно, средний прогноз и опыт эксплуатации.

помощью параметра Хейтауса (Heithaus Parameter) (параметр Р) [20]. На рис. S1-S3 (Дополнительные материалы) показаны значения SARA для проб нефти.

В табл. 1 представлены аналитические методы, применявшиеся для определения значений SARA проб нефти в исследовательских работах, используемых и в данном исследовании. Очевидно, что методы определения данных SARA либо недоступны, либо получены другим способом. Несмотря на это ограничение, проводится качественный анализ данных SARA с целью проведения надежных исследований. Для получения правильных результатов методов прогнозирования стабильности асфальтенов чрезвычайно важно, чтобы сумма весовых процентов насыщенных углеводородов, аро-

матических углеводородов, смол и асфальтенов в каждой пробе сырой нефти была равна 100. Таким образом, составные части показателя SARA по каждой пробе нефти складываются и в сумме составляют примерно 100% для всех сортов нефти.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. S4-S7 и в табл. 2 и 3 представлены результаты применения методов прогнозирования и их эффективность. Из табл. 2 можно видеть, что стабильность четырех проб нефти, а именно U16L, U91, U94 и U98, правильно предсказывается всеми методами прогнозирования. С другой стороны, все методы прогнозирования не смогли предсказать со-

340

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Метод	тр	ED	FN	TN	ACC	трр	TNP	EDD	END	DDV	NPV	VI	BCR	F_M	GM	Kanna
прогнозирования	11	1.1	1.14	111	ACC	IIK	IINK	TIK	TIMIX	11 V	INI V	11	DUK	1 -11	UNI	Карра
CII	2	0	5	8	0.66	0.28	1.00	0	0.714	1.00	0.61	0.28	0.64	0.44	0.53	0.29
SI	5	4	2	4	0.60	0.71	0.50	0.50	0.280	0.55	0.66	0.21	0.60	0.62	0.59	0.21
CSC	2	0	5	8	0.66	0.28	1.00	0	0.710	1.00	0.61	0.28	0.64	0.44	0.53	0.29
CSI	6	0	1	8	0.93	0.85	1.00	0	0.140	1.00	0.88	0.85	0.92	0.92	0.92	0.86
SP	1	1	6	7	0.53	0.14	0.87	0.12	0.850	0.50	0.53	0.01	0.50	0.22	0.35	0.01
Jamal	5	4	2	4	0.60	0.71	0.50	0.50	0.280	0.56	0.66	0.21	0.60	0.62	0.59	0.19
M Jamal	4	3	3	5	0.60	0.57	0.62	0.37	0.420	0.57	0.62	0.19	0.59	0.57	0.59	0.19

Таблица 3. Эффективность методов прогнозирования по пробам нефти из группы 1

стояние стабильности S24S. Это связано с тем, что S24S, как ожидается, будет демонстрировать нестабильность из-за исключительно низкого содержания смолы и высокого содержания асфальтенов, но эта проба является стабильной в эксплуатации. Методы СІІ и СSC дают одинаковые прогнозы. Кроме того, средний прогноз методов прогнозирования стабильности показывает, что нестабильность прогнозируется несколько лучше, чем стабильность.

Согласно табл. 3 значения АСС, YI, BCR, GM, F-measure и Карра ясно показывают, что ни один из методов прогнозирования на основе SARA не дает высокоточных результатов, кроме CSI. Более высокие значения TPR, TNR, PPV и NPV для CSI говорят о том, что этот индекс хорошо предсказывает как стабильность, так и нестабильность. Статистические характеристики классификатора Чамкалани и СІІ одинаковы. Хотя методы СІІ и СЅС не давали хороших прогнозов стабильности, на что указывают их более низкие значения TPR, тем не менее, эти методы прогнозирования не предсказали ни одной нестабильной пробы как стабильной. Вот почему их PPV высокий (+1). С другой стороны, значения ТРК у методов SI и Jamal высоки по сравнению с их PPV, потому что, предсказывая большее количество стабильных проб как стабильных, они также предсказали чрезвычайно нестабильную пробу как стабильную. Значение TNR, равное 1 для СІІ, СSC и CSI, указывает, что эти методы правильно предсказывают все нестабильные пробы. Однако их более низкие значения NPV показывают, что эти методы прогнозирования предсказывают некоторые стабильные пробы как нестабильные. SP и M Jamal также относятся к числу тех методов прогнозирования, которые предсказывают нестабильность лучше, чем стабильность. Более низкие значения YI, F-меры, BCR, GM и Карра для всех методов

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

прогнозирования, кроме CSI, объясняются тем, что они не могут хорошо предсказывать одновременно стабильность и нестабильность.

Подводя итог, можно сказать, что методы СІІ, CSC, SP и M Jamal хорошо предсказывают нестабильность, в то время как SI и Jamal являются хорошими предсказателями стабильности. Метод CSI демонстрирует баланс в прогнозировании, так как хорошо классифицирует оба класса. Наконец, эффективность методов прогнозирования можно расположить в следующей последовательности: CSI > CII, CSC >SI, Jamal и M Jamal > SP.

На рис. S8–S11 и в табл. 4 и 5 показаны результаты для проб нефти из группы 2. Согласно табл. 4, три пробы, а именно: Натаса, Mesa 30 и Ceuta, правильно предсказаны, в то время как UD-672 и PTZL предсказаны ошибочно всеми методами прогнозирования. Возможная причина неудачного прогноза в случае UD-672 и PTZL связана с более низкими значениями отношения насыщенных углеводородов к ароматическим углеводородам и асфальтенов к смолам. Методы СІІ и CSC снова дают одинаковые прогнозы. В целом, 10 из 15 средних прогнозов оказываются верными: 6 из 9 по стабильности и 4 из 6 по нестабильности.

Согласно табл. 5, одинаковые и более высокие значения ACC, YI, BCR, GM, F-M и Карра для CII, CSC и CSI указывают на то, что эти методы прогнозирования одинаково хорошо работают как для стабильных, так и для нестабильных проб.

Значение TPR, равное 1 в случае СІІ, CSI и CSC, показывает, что все стабильные пробы предсказаны правильно. Низкое значение TNR, но высокое значение NPV, равное 1, для методов СІІ, CSI и CSC показывает, что несмотря на то, что не все нестабильные пробы были классифицированы пра-

SYED IMRAN ALI и др.

Сырая	Sat/Arom	Asph/Pasin	A onh+Sat	Arom+Pasin	CII	SI	CSI	SD	CSC	Iamal	М	Avg.	EX.
нефть	Sat/Aloin	Aspii/Resiii	Aspii+Sat	Alom Keshi	CII	51	CSI	51	CSC	Jaiiiai	Jamal	PRED	EXP
Bachaquero	0.76	0.45	38.00	62.00	S	U	S	U	S	U	U	U	S
Boscan [25]	0.43	0.40	29.00	71.00	S	U	S	S	S	U	U	S	S
Sur Mediano	0.89	0.31	36.00	63.00	S	S	S	U	S	S	U	S	S
Hamaca [25]	0.58	0.23	24.00	76.00	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Merey 16	1.04	0.42	40.00	60.00	S	U	S	U	S	U	U	U	S
Carabobo	0.68	0.26	30.00	70.00	S	S	S	S	S	S	U	S	S
Monagas	4.29	0.08	62.00	38.00	U	S	U	U	U	S	S	U	U
Ceuta	2.00	0.38	58.00	42.00	U	U	U	U	U	U	U	U	U
CNS	0.78	0.41	36.00	64.00	S	U	S	U	S	U	U	U	S
PTZL	1.06	0.14	39.00	61.00	S	S	S	S	S	S	S	S	U
Mesa 30	1.76	0.48	54.00	46.00	U	U	U	U	U	U	U	U	U
UD-672	0.73	0.09	26.00	74.00	S	S	S	S	S	S	S	S	U
Hamaca [39]	0.76	0.30	32.00	68.00	S	S	S	U	S	S	U	S	S
Boscan [39]	0.33	0.37	26.00	74.00	S	U	S	S	S	U	U	S	S
Furrial [39]	1.96	0.31	59.00	41.00	U	S	U	U	U	S	U	U	U

Таблица 4. Прогнозы семи методов прогнозирования, средние прогнозы и опыт эксплуатации 15 проб нефти из группы 2^{а-г}

^а Результаты СІІ, СЅІ и ЅІ получены из расчетов, а результаты SP, СЅС, Jamal и M Jamal – из сводных графиков SARA.

⁶Символы U и S обозначают нестабильное и стабильное состояние, соответственно.

^в Sat, Arom, Asph и Resin обозначают насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, асфальтены и смолы, соответственно.

^г Avg. PRED и EX. EXP означает, соответственно, средний прогноз и экспериментальный опыт.

Метод	тр	FD	FN	TN	ACC	TPR	TNR	EDB	ENR	PPV	NPV	VI	BCR	F_M	GM	Kanna
прогнозирования	11	11	1 1 1	114	ACC	ПК	IIVIX	IIK	1 1 1 1 1	11 V	INI V	11	DUK	1 -111	UNI	Kappa
CII	9	2	0	4	0.86	1.00	0.66	0.30	0	0.81	1.00	0.66	0.83	0.90	0.81	0.70
SI	4	4	5	2	0.40	0.40	0.33	0.60	0.50	0.50	0.29	0.22	0.38	0.47	0.38	0.21
CSC	9	2	0	4	0.86	1.00	0.66	0.30	0	0.81	1.00	0.66	0.83	0.90	0.81	0.70
CSI	9	2	0	4	0.86	1.00	0.66	0.30	0	0.81	1.00	0.66	0.83	0.90	0.81	0.70
SP	4	2	5	4	0.53	0.40	0.66	0.30	0.50	0.66	0.44	0.11	0.55	0.53	0.54	0.10
Jamal	4	4	5	2	0.40	0.40	0.33	0.70	0.50	0.50	0.29	0.22	0.38	0.47	0.38	0.21
M Jamal	1	3	8	3	0.26	0.10	0.50	0.50	0.80	0.25	0.27	0.38	0.30	0.15	0.23	0.34

Таблица 5. Эффективность методов прогнозирования по пробам нефти из группы 2

вильно, данные методы прогнозирования не предсказали нестабильность какой-либо стабильной пробы. Более низкий PPV по сравнению с TPR для CII, CSI и CSC показывает, что эти методы прогнозирования предсказывают нестабильные пробы как стабильные. Несмотря на то, что у методов SP и M Jamal значение TNR выше, чем TPR, данные методы прогнозирования хорошо предсказывают нестабильность по сравнению с предсказывают нестабильность по сравнению с предсказывают нестабильности, но более низкий NPV свидетельствует о том, что несколько стабильных проб были классифицированы неправильно. Более высокие значения TPR и PPV по сравнению со значениями TNR и NPV, соответственно, для методов SI и Jamal указывают на то, что эти методы лучше предсказывают стабильность. Более низкие значения YI, BCR, F-M, GM и Карра для всех методов прогнозирования, кроме CII, CSC и CSI, указывают на то, что эти методы прогнозирования не могут одновременно классифицировать нестабильные и стабильные пробы. В заключение можно сказать, что в этом состоянии все методы прогнозирования, кроме SP и M Jamal, предсказывают стабильность лучше, чем нестабильность. Различные методы прогнозирования стабильности располагаются в следующем порядке: CSI, CII, CSC > SP > Jamal, SI > M Jamal.

Сырая нефть	Sat/Arom	Asph/Resin	Asph+Sat	Arom+Resin	CII	SI	CSI	SP	CSC	Jamal	M Jamal	Avg. PRED	EX. EXP
P01	1.37	0.04	48.8	51.20	U	S	S	S	U	S	S	S	S
P02	1.43	0.11	47.1	52.90	U	S	S	S	U	S	S	S	S
P03	2.09	0.11	57.1	42.90	U	S	S	U	U	S	S	S	S
P06	2.13	0.24	60.4	39.60	U	S	U	U	U	S	S	U	S
P08	2.68	0.02	58.3	41.80	U	S	S	S	U	S	S	S	S
P09	3.74	0.11	69.4	30.90	U	S	U	U	U	S	S	U	S
P10	2.00	0.16	60.2	39.80	U	S	U	U	U	S	S	U	S
P11	1.53	0.48	52.9	47.10	U	U	S	U	U	U	U	U	S
P13	1.61	0.15	48.7	51.20	U	S	S	S	U	S	S	S	S
P18	2.12	0.03	54.8	45.20	U	S	S	S	U	S	S	S	S
P20	6.52	0.01	80.9	19.20	U	S	U	S	U	S	S	S	S
P21	1.56	0.10	50.1	49.90	U	S	S	S	U	S	S	S	S
P22	1.44	0.51	50.1	49.90	U	U	S	U	U	U	U	U	S
P27	1.71	0.04	48.8	51.20	U	S	S	S	U	S	S	S	S
P28	1.26	0.39	47.5	52.25	U	U	U	U	U	U	U	U	U

Таблица 6. Прогнозы семи методов прогнозирования, средние прогнозы и опыт эксплуатации 15 проб нефти из группы 3^{а-г}

^а Результаты СІІ, СЅІ и ЅІ получены из расчетов, а результаты ЅР, СЅС, Jamal и M Jamal получены из сводных графиков SARA. ^б Символы U и Ѕ обозначают нестабильное и стабильное состояние, соответственно.

^в Sat, Arom, Asph и Resin обозначают насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, асфальтены и смолы, соответственно.

^г Avg. PRED и EX. EXP означает, соответственно, средний прогноз и экспериментальный опыт.

Метод	ТР	FP	FN	TN	ACC	TPR	TNR	FPR	FNR	PPV	NPV	VI	BCR	F-M	GM	Kanna
прогнозирования	11	11	111	111	1100	III	1111	1110	11111	11 1	111 1		Den	1 101	Gin	Tuppu
CII	0	0	14	1	0.06	0.000	1.00	0	1.00	-	0.06	0.00	0.50	-	0.00	0.00
SI	12	0	2	1	0.86	0.857	1.00	0	0.14	1.00	0.33	0.85	0.92	0.92	0.92	0.44
CSC	0	0	14	1	0.06	0.000	1.00	0	1.00	_	0.06	0.00	0.50	_	0.00	0.00
CSI	10	0	4	1	0.73	0.710	1.00	0	0.28	1.00	0.20	0.71	0.85	0.83	0.84	0.25
SP	8	0	6	1	0.60	0.570	1.00	0	0.42	1.00	0.14	0.57	0.78	0.72	0.75	0.15
Jamal	12	0	2	1	0.86	0.850	1.00	0	0.14	1.00	0.33	0.85	0.92	0.92	0.92	0.44
M Jamal	12	0	2	1	0.86	0.850	1.00	0	0.14	1.00	0.33	0.85	0.92	0.92	0.92	0.44

Таблица 7. Эффективность методов прогнозирования по пробам нефти из группы 3^а

^а «--» Указывает на неопределенное значение.

На рис. S12–S15 и в табл. 6 и 7 показаны результаты для проб нефти из группы 3. Как видно из табл. 6, только одна проба сырой нефти, а именно P28, правильно классифицируется всеми методами прогнозирования. Методы СІІ и СSC дали одинаковые прогнозы и классифицировали все пробы нефти как нестабильные. Все методы прогнозирования, кроме CSI, предсказывают P11 и P22 как нестабильные, а не как стабильные из-за высокого содержания асфальтенов. Методы SI, Jamal и M Jamal дают такие же более высокие прогнозы, потому что большинство стабильных проб имеют низкое значение Asph/Resin (за исключением P11 и P22).

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

10 прогнозов из 15 совпадают с экспериментальными результатами.

Согласно табл. 7 более высокие значения характеристических параметров, а именно ACC, YI, BCR, GM, F-M и Карра, указывают на то, что методы SI, Jamal, M Jamal и CSI работали лучше, чем другие методы прогнозирования. Методы CII и CSC дают одинаковые прогнозы. TNR для всех методов прогнозирования равен 1, потому что все методы прогнозирования правильно предсказывают одну нестабильную пробу. В этом случае значение TNR может вводить в заблуждение, поскольку оно влияет на такой параметр, как BCR, давая



344

Рис. 2. Точность методов прогнозирования для каждой группы по сравнению со средней точностью.

более высокие значения для СІІ и СЅС вместо их низких показателей. PPV всех методов прогнозирования равен 1, потому что ни одна нестабильная проба не предсказана как стабильная. Более высокий TPR и более низкий NPV для SI, Jamal, M Jamal и CSI указывают на то, что эти методы прогнозирования, правильно предсказывая более стабильные пробы, предсказали несколько стабильных проб как нестабильные. GM для CII и CSC равен нулю, потому что ни одна из стабильных проб не предсказывается правильно. В этом случае SI, Jamal, M Jamal и CSI хорошо предсказывают стабильность, но, с другой стороны, нестабильность превосходно предсказывается всеми методами прогнозирования. Здесь суждения о нестабильности могут быть обманчивыми, потому что вывод делается на основе только одной пробы. Наконец, эффективность различных методов прогнозирования располагаются в следующей последовательности: SI, Jamal, M Jamal > CSI > SP > CII, CSC.

Обобщая полученные данные, можно сдела ть вывод, что эффективность методов прогнозирования значительно варьируется в каждой группе нефти. Это связано с тем, что способ определения стабильности или факторов, влияющих на пробы нефти каждой группы, различается. В каждой группе выявлено несколько случаев, когда большинство или все методы прогнозирования не давали правильных прогнозов. Это происходило из-за того, что стабильность нефти вместе с ее составом зависит от таких факторов, как физико-химические свойства дисперсной и непрерывной фаз [15], а также от состава и структурных параметров асфальтенов и смол [40]. К сожалению, данные методы прогнозирования не принимают во внимание эти факторы в своих расчетах.

Метод CSI показал лучшие результаты во всех случаях, поскольку он хорошо предсказывает как стабильность, так и нестабильность. Методы СІІ и CSC дали одинаковые результаты во всех случаях. Методы CII, CSC, CSI, M Jamal и SP предсказывают нестабильность лучше, чем стабильность (кроме методов СІІ, СЅІ и СЅС для группы 2). Напротив, SI и Jamal предсказывают стабильность лучше, чем нестабильность. Кроме того, также очень важно упомянуть, что эффективность методов прогнозирования стабильности зависит от групп нефти. Можно видеть, что для группы 3 точность методов SI и Jamal улучшилась, потому что предсказано 14 стабильных проб из 15, и эти методы прогнозирования лучше предсказывают стабильность. Несмотря на то, что метод M Jamal лучше прогнозирует нестабильность, он хорошо работает в группе 3. Он правильно предсказывает большое количество стабильных проб, потому что значение Asph/Resin для стабильных проб в этом наборе проб чрезвычайно низкое.

На рис. 2 показана средняя точность всех параметров стабильности. Метод CSI предсказывает стабильность нефти во всех трех группах с высокой точностью. Возможная причина его превосходной эффективности связана с тем, что он учитывает уровень стабильности сырой нефти для использования диэлектрической проницаемости асфальтенов и смолы в своей формуле. Эта практика обеспечивает методу CSI хорошие результаты прогнозирования. Но для любого метода прогнозирования важно точно предсказывать характер стабильности нефти без какой-либо предварительной информации о ее состоянии, чего нельзя сказать о методе CSI.

Из этого исследования можно сделать следующие выводы:

1. Как правило, методы CII, CSC, SP и M Jamal хорошо предсказывают нестабильность, в то время как SI и Jamal хорошо предсказывают стабильность нефти.

2. Метод CSI предсказывает оба свойства (стабильность и нестабильность) с хорошей точностью благодаря включению в его формулу различных диэлектрических постоянных для смол и асфальтенов после рассмотрения состояния стабильности нефти.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Syed Imran Ali, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-0133-9455

Shaine Mohammadali Lalji, ORCID: http://orcid. org/0000-0002-0253-8248

Javed Haneef, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-8901-2267

Muhammad Arqam Khan, ORCID: http://orcid. org/0000-0001-8665-7705

Clifford Louis, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-7673-2302

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны г-же Зехре Мусса (Ms. Zehra Moussa) за дополнительную поддержку и руководство.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Karambeigi M.A., Kharrat R., Mahdavi S. Investigation of inhibitors' performance on different asphaltenic crude oils // Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2015. V. 37. P. 1715–1722. https://doi.org/10.1080/15567036.2011.585380
- Creek J.L. Freedom of action in the state of asphaltenes: Escape from conventional wisdom // Energy Fuels. 2005.
 V. 19. P. 1212–1224. https://doi.org/10.1021/ef049778m
- Boek E.S., Wilson A.D., Padding J.T., Headen T.F., Crawshaw J.P. Multi-scale simulation and experimental studies of asphaltene aggregation and deposition in capillary flow // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 2361– 2368. https://doi.org/10.1021/ef9010059
- Seifried C.M. Asphaltene precipitation and deposition from crude oil with CO₂ and hydrocarbons: Experimental investigation and numerical simulation. Imperial College London, Department of Chemical Engineering. Sept. 2016.
- 5. *Shadman M.M., Dehaghani A.H.S., Badizad M.H.* How much do you know about the methods for determining

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

onset of asphaltene precipitation? // Petroleum. 2017. V. 3. P. 287–291. https://doi.org/10.1016/j. petlm.2016.08.011

- Davudov D., Moghanloo R.G., Flom J. Scaling analysis and its implication for asphaltene deposition in a wellbore // SPE J. 2018. V. 23. P. 274–285. https://doi. org/10.2118/187950-pa
- Flom J., Moghanloo R.G., Davudov D. Effects of hydrodynamic properties on asphaltene deposition in wellbore // J. Petrol. Sci. Eng. 2017. V. 157. P. 451–460. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.07.048
- Melendez-Alvarez A.A., Garcia-Bermudes M., Tavakkoli M., Doherty R.H., Meng S., Abdallah D.S., Vargas F.M. On the evaluation of the performance of asphaltene dispersants // Fuel. 2016. V. 179. P. 210–220. https:// doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.056
- Fan T., Buckley J. Rapid and accurate SARA analysis of medium gravity crude oils // Energy Fuels. 2002. Vol. 16. P. 1571–1575. https://doi.org/10.1021/ef0201228
- Ashoori S., Sharifi M., Masoumi M., Salehi M.M. The relationship between SARA fractions and crude oil stability // Egyptian Journal of Petroleum. 2017. V. 26. P. 209–213. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.002
- Struchkov I.A., Rogachev M.K., Kalinin E.S., Roschin P.V. Laboratory investigation of asphalteneinduced formation damage // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 1443–1455. https://doi.org/ 10.1007/s13202-018-0539-z
- 12. *Holmes J.W., Bullin J.A.* Fuel oil compatibility probed // Hydrocarbon Process. 1983. Vol. 62. № 9. P. 101–103.
- Gharbi K., Benyounes K., Khodja M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 158. P. 351–360. https://doi.org/10.1016/j. petrol.2017.08.062
- Buenrostro-Gonzalez E., Lira-Galeana C., Gil-Villegas A., Wu J. Asphaltene precipitation in crude oils. Theory and Experiments // AIChE J. 2004. V. 50. P. 2552–2570. https://doi/org/10.1002/aic.10243
- Guzman R., Ancheyta J., Trejo F, Rodriguez S. Methods for determining asphaltene stability in crude oils // Fuel. 2017. V. 188. P. 530–543. https://doi.org/ 10.1016/j. fuel.2016.10.012
- Carrier H., Plantier F., Daridon J.L., Lagourette B., Lu Z. Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils // J. Pet. Sci. Eng. 2000. V. 27. P. 111–117. https://doi.org/10.1016/S0920-4105(00)00052-8
- Wang J., Creek J.L., Buckley J.S. Screening for potential asphaltene problems. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 24–27 September. San Antonio, Texas, USA. 2006. https://doi.org/10.2118/103137-MS

- Jamaluddin A.K.M., Creek J., Kabir C.S., McFadden J.D., D'Cruz D., Manakalathil J., Joshi N., Ross B. A comparison of various laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability, SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference. 2001. https://doi.org/10.2118/72154-MS
- Likhatsky V.V., Syunyaev R.Z. New colloidal stability index for crude oils based on polarity of crude oil components // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 6483–6488. https://doi.org/10.1021/ef101033p
- Moura L.G.M., Santo M.F.P., Zilio E.L., Rolemberg M.P., Ramos A.C.S. Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils // J. Pet. Sci. Eng. 2010. V. 74. P. 77–87. https://doi. org/10.1016/j.petrol.2010.08.011
- Prakoso A., Punase A., Rogel E., Ovalles C., Hascakir B. Effect of asphaltene characteristics on its solubility and overall stability // Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 6482– 6487. https://doi.org/ 10.1021/acs.energyfuels.8b00324
- 22. Carbognani L., Espidel J. Characterization of solid deposits from production facilities. Identification of possible causes of deposits formation // Vision Technologica. 1995. V. 3, P. 35–42.
- Punase A., Prakoso A., Hascakir B. The polarity of crude oil fractions affects the asphaltenes stability, SPE Western Regional Meeting, Anchorage, Alaska, USA, 2016. https://doi.org/10.2118/180423-MS
- Leontaritis K.J., Mansoori G.A. Asphaltene flocculation during oil production and processing: A thermodynamic colloidal model, SPE Int. Symp. on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, 1987, Paper Number: SPE-16258-MS. https://doi.org/10.2118/16258-MS
- 25. Ocanto O., Marcano F., Castillo J., Fernåndez A., Caetano M., Chirinos J., Ranaudo M.A. Influence of experimental parameters on the determination of asphaltenes flocculation onset by the titration method // Energy Fuels. 2009. V. 23. P. 3039–3044. https://doi. org/10.1021/ef900106f
- 26. Higuerey I., Orea M., Pereira P. Estimation of visbroken and selective catalytic steam cracked product stability using iatroscan TLC-FID. ACS Division of Fuel Chemistry, 2002, vol. 47, pp. 656-658. CODEN: PSADFZ
- Pereira V.J., Setaro L.L.O., Costa G.M.N., Vieira de Melo S.A.B. Evaluation and improvement of screening methods applied to asphaltene precipitation // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 3380–3391. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.6b02348
- Sulaimon A.A., Mendoza De Castro J.K., Vatsa S. New correlations and deposition envelopes for predicting asphaltene stability in crude oils // J. Pet. Sci. Eng. 2020. V. 190. P. 106782. https://doi.org/10.1016/j. petrol.2019.106782
- Asomaning S. Test methods for determining asphaltene stability in crude oils // Petrol. Sci. Technol. 2003. V. 21. P. 581–590. https://doi.org/10.1081/LFT-120018540

- Kumar R., Voolapalli R.K., Upadhyayula S. Prediction of crude oil blends compatibility and blend optimization for increasing heavy oil processing // Fuel Process. Technol. 2018. V. 177. P. 309–327. https://doi.org/10.1016/j. fuproc.2018.05.008
- Shokrlu Y.H., Kharrat R., Ghazanfari M.H., Saraji S. Modified screening criteria of potential asphaltene precipitation in oil reservoirs // Petrol. Sci. Technol. 2011. V. 29. P. 1407–1418. https://doi.org/10.1080/ 10916460903567582
- Asomaning S., Watkinson A.P. Petroleum stability and heteroatom species effects in fouling of heat exchangers by asphaltenes // Heat Transfer Eng. 2000. V. 21. P. 10–16. https://doi.org/10.1080/014576300270852
- Stankiewicz A.B., Flannery M.D., Fuex N.Q., Broze G., Couch J.L., Dubey S.T., Iyer S.D., Ratulowski J., Westrich J. Prediction of asphaltene deposition risk in E & P operations, In: Proceeding of Third International Symposium on Mechanisms and Mitigation of Fouling in Petroleum and Natural Gas Production, March 10–14, 2002.
- Chamkalani A. Application of LS-SVM classifier to determine stability state of asphaltene in oilfields by utilizing SARA fractions // Petrol. Sci. Technol. 2015.
 V. 33. P. 31–38. https://doi.org/10.1080/10916466.201 1.651237
- 35. Zendehboudi S., Shafiei A., Bahadori A., James L.A., Elkamel A., Lohi A. Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs – technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools // Chem. Eng. Res. Des. 2014. V. 92. P. 857–875. https:// doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.001
- Tharwat A. Classification assessment methods // Applied Computing and Informatics, 2020, Vol. aheadof-print No. ahead-of-print. https://doi.org/10.1016/j. aci.2018.08.003
- 37. *Akosa J.S.* Predictive Accuracy: A Misleading Performance Measure for Highly Imbalanced Data (Oklahoma State University, 2017; Paper 942).
- Rogel E., León O., Contreras E., Carbognani L., Torres G., Espidel J., Zambrano A. Assessment of asphaltene stability in crude oils using conventional techniques // Energy Fuels. 2003. V. 17. P. 1583–1590. https://doi. org/10.1021/ef0301046
- 39. Marcano F., Flores R., Chirinos J., Ranaudo M.A. Distribution of Ni and V in A1 and A2 asphaltene fractions in stable and unstable Venezuelan crude oils // Energy Fuels. 2011. V. 25. P. 2137–2141. https://doi. org/10.1021/ef200189m
- 40. *Solaimany Nazar A.R., Bayandory L.* Investigation of asphaltene stability in the Iranian crude oils // Iran. J. Chem. Eng. 2008. V. 5. P. 3–12.

346

УДК 547.313-542.97

ГИДРОКОНВЕРСИЯ *н*-ГЕПТАНА НА БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Pt–Ti-MSU/Al–Ti-MSU В МИКРОРЕАКТОРЕ

© 2021 г. М. Bahrami¹, S. Mahmoudi¹, T. Hamoule^{2,*}, M. Aghajani¹

¹ Department of Gas Engineering, Ahwaz Faculty of Petroleum, Petroleum University of Technology (PUT), End of Ayatollah Behbahani Express Way, Kut Abdollah Town, Khuzestan Province, Ahwaz, 63431 Iran ² Department of Basic Science, Ahwaz Faculty of Petroleum, Petroleum University of Technology (PUT), End of Ayatollah Behbahani Express Way, Kut Abdollah Town, Khuzestan Province, Ahwaz, 63431 Iran *E-mail: t.hamoule@put.ac.ir

> Поступила в редакцию 03 августа 2020 г. После переработки 25 февраля 2021 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

В работе синтезирован и охарактеризован различными физико-химическими методами ряд мезопористых катализаторов на основе MSU^1 с различным отношением Si/Ti, содержащих платину. Эти катализаторы исследовали в процессе гидроконверсии *н*-гептана в микрореакторе с неподвижным слоем для определения их производительности в реальном процессе при постоянном (атмосферном) давлении и температуре в диапазоне 250–600°C. Производительность каждого образца катализатора была исследована при различных соотношениях водорода и углеводорода (5, 10, 15, 20 и 25) и двух значениях объемной скорости (WHSV) (1.5 и 2.5 ч⁻¹). Анализ продуктов конверсии показал, что все образцы имеют большую площадь поверхности, хорошее распределение пор и высокую кислотность. Показано, что катализатор, содержащий 1% Pt–Al–Ti-MSU [Si/Ti = 10%, Si/Al = 10%, или катализатор D (CAT-D)] имеет самую высокую активность в отношении конверсии *н*-гептана, он же отличается самой высокой селективностью относительно продуктов изомеризации при умеренных температурах (350°C) и WHSV = 1.5 ч⁻¹.

Ключевые слова: Ti-MSU, Al-Ti-MSU, мезопористый катализатор, н-гептан

DOI: 10.31857/S0028242121030060

Каталитическая конверсия углеводородов с использованием бифункциональных катализаторов чрезвычайно важна для разнообразных процессов нефтепереработки при производстве различных видов высококачественного топлива. Бифункциональные катализаторы содержат специфический металлический компонент, а также отличаются определенной кислотностью. Металлический компонент, содержащий благородный металл, такой как палладий или платина, используется для дегидрирования и гидрирования. Наличие же кислотного носителя играет большую роль в крекинге и изомеризации.

Крекинг и изомеризации углеводородов – одни из самых важных процессов на каждом нефтепе-

рерабатывающем заводе, традиционной целью которого является повышение октанового числа (ОЧ) бензина. В этом процессе сырье превращается в разветвленные алифатические углеводороды и ароматические соединения [1]. Ароматические соединения и олефины – наиболее предпочтительные компоненты бензина с точки зрения повышения октанового числа [1, 2]. В начале 1990 гг. для повышения ОЧ в бензин добавляли такие соединения, как метил-*трет*-бутиловый эфир (МТВЕ), этил-*трет*бутиловый эфир (ЕТВЕ) и третичный амилметиловый эфир (ТАМЕ). Однако опасения экологического характера заставили промышленность отказаться от использования этих соединений [3].

Нафта – важный компонент при производстве автомобильного бензина. Она состоит из молекул углеводородов, содержащих от 5 до 12 атомов углерода, имеет октановое число по исследовательско-

¹ MSU – мезопористый материал, созданный в Michigan State University.

му методу (ОЧИ, RON) в диапазоне 40-70. Однако для удовлетворения требований к двигателям внутреннего сгорания требуется значительное повышение этого числа [4]. Новые стратегии обработки включают конверсию большей части парафинов нафты в ароматические соединения с помощью каталитического риформинга. В последние годы наблюдается тенденция к снижению скорости этой реакции, что приводит к значительному снижению количества циклических продуктов и обеспечивает благоприятные условия для изомеризации нормальных алканов в разветвленные алканы. Этот процесс называется гидроконверсией и вместе с изомеризацией алканов является очень важным для получения бензина с высоким октановым числом [1, 4]. Катализаторы гидроконверсии часто выполняют две функции, включая функцию металлического центра, например из платины, которая диспергируется на кислотном носителе [5]. Обычно металлический узел из платины выполняет функцию гидрирования и дегидрирования, тогда как кислотный носитель отвечает за реакции крекинга и изомеризации. Если металлические и кислотные свойства катализаторов хорошо сбалансированы, то их называют идеальными бифункциональными катализаторами [6]. Благодаря таким катализаторам реакции гидрирования и дегидрирования протекают быстро (изменение расположения углеводорода на кислотных центрах определяет скорость реакции). В результате гидроизомеризация и крекинг углеводородов протекают непрерывно с образованием конечных продуктов - моно- и биразветвленных изомеров и продуктов их крекинга [7]. Традиционным катализатором для гидроконверсии служит Pt на основе AlCl₃, который очень активен и может работать при низких температурах; благодаря наличию термодинамического равновесия на нем образуется большое количество разветвленных алканов. Однако эти катализаторы вызывают коррозию и загрязнение аппаратуры, а также очень чувствительны к токсичным компонентам, таким как вода, ароматические углеводороды и сера. Другой коммерческий катализатор такого же типа основан на кислотном цеолите типа морденита [8].

В последние десятилетия было проведено множество исследований по превращению алканов на твердых бифункциональных катализаторах с большими порами, таких как мезопористые моле-

кулярные сита [9]. Одним из наиболее очевидных преимуществ мезопористых частиц является их высокая удельная площадь поверхности, которая может использоваться для размещения активных частиц на этих соединениях как центрах с превосходной дисперсией. Из-за нейтральной химической структуры на поверхности мезопористых силикатных материалов не образуется кислота Бренстеда. Это приводит к серьезным ограничениям в их использовании в реакциях, катализируемых кислотой [10]. Тем не менее, кислотность поверхности таких мезопористых материалов можно увеличить присоединением веществ с сильной кислотностью или изменением их структуры путем введения в нее внешних ионов. Результаты исследований показывают, что катализаторы, содержащие титан, проявляют высокую активность в реакции гидроконверсии [11]. MSU, как мезопористый силикатный материал, имеет определенное сходство с цеолитами в стенках каркаса, высокую удельную поверхность, а также соответствующее распределение частиц по размерам, что дает этому материалу большой потенциал для использования в качестве основы катализатора [12-16].

В этом исследовании впервые были использованы Ti-MSU и Al–Ti-MSU в качестве основы для конверсии *н*-гептана. Было изучено влияние включения Ti и особенно двойной модификации – сочетания поверхностной привитой сополимеризации с Al и модификации каркаса с использованием Ti – на активность и селективность полученных катализаторов. При разной кислотности и изменении рабочих условий были исследованы характеристики каждого катализатора, что имеет большое значение для общей производительности реакторов различных типов [12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Исходные компоненты мезопористого катализатора MSU, содержащего изопропоксид титана (в качестве источника титанаIV) Ti[O–CH(CH₃)₂]₄, изопропоксид алюминия (в качестве источника алюминия) Al[O–CH(CH₃)₂)]₃, где изо-Pr представляет собой изопропильную группу [O–CH(CH₂)₃], тетраэтилортосиликат (в качестве источника силиката) – тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты общей формулы C₈H₂₀O₄S, а также бромид цетилтриметиламмония (СТАВ)

Формула	Название
1% Pt–Ti-MSU (Si/Ti = 49%)	Катализатор-А (САТ-А)
1% Pt-Ti-MSU (Si/Ti = 30%)	Катализатор-В (САТ-В)
1% Pt–Ti-MSU (Si/Ti = 10%)	Катализатор-С (САТ-С)
1% Pt-Al-Ti-MSU (Si/Ti = 10%, Si/Al = 10%)	Катализатор-D (САТ-D)

Таблица 1. Формулы и названия синтезированных катализаторов

были приобретены у компании Merck. Серную кислоту использовали для регулирования pH. В процессе синтеза использовали матрицу гидроксида тетраэтиламмония, приобретенную у компании Aldrich. Для приготовления растворов брали деионизированную воду компании Kasra.

Методы синтеза. Синтез катализаторов Ti-MSU. Катализаторы были получены методом гидротермального синтеза [14, 15]. Для этого смешивали прекурсор исходного геля катализатора в определенных соотношениях и определенной временной последовательности. Начальный молярный состав геля катализатора: $1SiO_2 : xTiO_2 :$ 0.377TEAOH (тетраэтиламмоний гидрохлорид) : 0.255CTAB : $129.55H_2O$ (x = 0.18, 0.336, 1.02), где x – разное процентное содержание титана, каждое из которых обеспечивает различное молярное отношение Si/Ti (10, 30 и 49).

Привитая сополимеризация Al на Ti-MSU. Для изучения влияния Al на кислотность и активность Ti-MSU методом пост-синтеза был приготовлен специальный образец катализатора [16, 17]. Используя стехиометрические соотношения и корректировку значений источника Al для достижения молярного отношения 10% Si/Al, выполняли процедуру синтеза согласно работам [17–19].

Синтез катализаторов, содержащих платину. Катализаторы с 1 мас. % Рt получали пропиткой носителей – Al–Ti-MSU или Ti-MSU (Si/Ti = 10, 30 и 49) – платиноводородной кислотой H₂PtCl₆ (Merck) соответствующей концентрации. Синтезированные катализаторы получили названия, приведенные в табл. 1.

ЛАБОРАТОРНАЯ УСТАНОВКА И АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ

Определение характеристик катализаторов. Для изучения физических характеристик каждого катализатора были использованы различные методы анализа, такие как рентгеновская флуо-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ресцентная спектроскопия (РФА, XRF) рентгенографический дифракционный анализ (РДА, XRD), термопрограммируемая десорбция аммиака (NH₃–TPD) и метод функциональной адсорбции по Брунауэру–Эммету–Тейлору (ВЕТ, БЭТ) [20–22].

Удельную площадь поверхности катализаторов определяли с помощью теста на адсорбцию азота (ВЕТ) и дополнительно определяли кислотность образцов с помощью анализа NH_3 -TPD. Рентгенографический дифракционный анализ проводили на аппарате XRD (усовершенствованная модель D_8 , Германия) в диапазоне углов 20 от 1.5° до 3°. Для исследования и определения элементов, выделения различных типов компонентов и доказательства присутствия соединений в нанокристаллических структурах синтезированных катализаторов, был проведен XRF-анализ на аппарате X-MET (модель серии 8000). Оценку площади поверхности катализаторов осуществляли с помощью ВЕТ-анализа на аппарате Qwantachrome (ChemBET 3000, США).

Лабораторная установка и рабочие условия. В каждом опыте определенное количество катализатора помещали в металлический реактор с неподвижным слоем, расположенный внутри печи. Температуру печи повышали до определенного значения, необходимого для реакций. В этом исследовании изменяли отношение водорода к углеводороду с 5 до 25 (с шагом 5), чтобы проверить влияние отношения H_2/HC на производительность каждого синтезированного катализатора в реакции конверсии *н*-гептана. Для определения оптимальных рабочих условий для каждого синтезированного катализатора устанавливали давление, рав-

Параметр	Значение
Молярное отношение H ₂ /HC	5, 10, 15, 20, 25
Температура, °С	250-600
Давление	Атмосферное
WHSV (объемная скорость), ч $^{-1}$	1.5, 2.5



Рис. 1. Технологическая схема лабораторной установки.

ное 1 атм, и изменяли скорость подачи *н*-гептана и температуру с 1.5 до 2.5–1 и от 250 до 600°С, соответственно. Краткое описание рабочих условий, использованных в данной работе, представлено в табл. 2.

Общая схема установки и различных ее компонентов представлена на рис. 1. В состав установки входили: баллон с газообразным водородом, расходомер, устройство для впрыска жидкого сырья (производства NIKKISO, модель PSK-10), металлический реактор (расположен внутри печи) с внутренним диаметром 10 мм и длиной 10 см, программируемая термическая печь (ATRA) для обеспечения благоприятной температуры реакции, термопара, трубка из нержавеющей стали с термической рубашкой (для предотвращения конденсации продуктов в передаточной трубке) для передачи продуктов в газовый хроматограф (GC) в режиме онлайн. В GC, подключенном к выходу реактора, анализировали впрыскиваемый в него отработанный газ, направляя его через клапан ввода пробы газа (шестиходовой клапан). В ходе реакции конверсии н-гептана отработанный реакторный газ подвергали анализу несколько раз с произвольными интервалами времени. Примечательно, что жидкое сырье (н-гептан) и входящий газ (водород) смешивали с помощью трехходового клапана, расположенного над реактором, а после их прохождения через слой катализатора и завершения реакции проводили анализ продуктов непосредственно в GC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика синтезированных мезопористых катализаторов. Рентгенографический дифракционный анализ мезопористых катализаторов. Рентгенографическая дифракция (XRD) - метод неразрушающего исследования, используемый для анализа структуры материалов [23]. XRD-тест позволяет, изучая кристаллическую структуру, определять кристаллические фазы, присутствующие в материале, и таким образом получать информацию о химическом составе. Измерения дифракции рентгеновских лучей использовали для исследования мезопористой структуры катализаторов, носителей и прокаленных катализаторов (кристаллических фаз). Результаты XRD-анализа проиллюстрированы на рис. 2 и 3. Угол характерных пиков во всех образцах напоминает углы характерных пиков мезопористых частиц, таких как MSU, представленные в различной литературе. Это подтверждает образование гексагональной структуры в синтезированных образцах. Сильное отражение, характерное для материалов на основе MSU, наблюдается как раз в районе 2°. Материалы, демонстрирующие этот пик с малым углом, предположительно обладают гексагональной симметрией ближнего действия с однородным диаметром пор. Пик d_{100} также смещен в область малых углов (ниже 2°). Наибольший пик имеет катализатор САТ-А. При увеличении содержания Ті в структурах других катализаторов неупорядоченность решетки увеличивается, что, в свою очередь, приводит к затуханию пиков. Соответственно, вышеупомянутые точки подтверждают правильность процедуры синтеза [6, 24, 25]. Сформировавшаяся при синтезе кристаллическая фаза представляет собой гексагональную призму, соответствующую коду 01-087-1527 из JCPDS. Наличие самого высокого содержания Ті в САТ-С и САТ-D и добавка Al в случае САТ-D вызывают уменьшение интенсивности пиков образца, что говорит об уменьшении упорядоченности решетки.

Анализ катализаторов методами BET, NH₃-TPD и XRF. Анализ площади поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) используется в основном для изучения скорости адсорбции катализатора и оптимизации границы раздела



Рис. 2. XRD-анализ синтезированного мезопористого катализатора САТ-А.

газ-твердое тело конечных продуктов. Анализаторы площади поверхности методом ВЕТ выполняют многоточечные или одноточечные измерения на основе уравнений теории ВЕТ [26, 27]. Для исследования текстурных свойств пористых участков катализатора использовалась физическая адсорбция азота. Адсорбционно-десорбционная характеристика образцов была идентичной. В табл. 3 показаны площадь поверхности и объем пор некоторых образцов. Как видно из таблицы, все образцы имеют большую площадь поверхности. Удельная площадь поверхности материалов уменьшается с увеличением соотношения Ті и Аl в структуре. У катализатора САТ-А соотношение Si/Ti составляет 49% и он имеет наибольшее значение площади поверхности. В САТ-D площадь поверхности и объем пор уменьшаются, тогда как диаметр пор увеличивается. Это связано с тем, что при увеличении количества гетероатомов (Ті и Al) часть мезопор, возможно, схлопывается, поры большего размера



Рис. 3. XRD-анализ синтезированных мезопористых катализаторов САТ-С и САТ-D.

образуются на границах между наночастицами, что приводит к уменьшению объема пор и площади поверхности. Фактически, добавление Ті и Аl привело к тому, что в катализаторе САТ-D средний диаметр десорбционных пор больше. Аналогичным образом в катализаторах САТ-А и САТ-D наблюдались, соответственно, максимальный и минимальный объемы пор. Сила кислоты катализатора представлена температурой десорбции, а количества кислоты, соответствующие адсорбированному аммиаку, были приблизительно определены по площади под каждым из профилей десорбции. Как видно из табл. 3, количество аммиака, десорбированного из катализатора САТ-D, больше, чем из САТ-С.

XRF-анализ (рентгеновская флуоресценция), основанный на бомбардировке материала гамма-лучами или рентгеновскими лучами, широко используется для химического анализа и элементного анализа, в частности, при исследовании керамики,

Таблица 3. Результат анализа катализаторов методами ВЕТ и NH₃-TPD

Образец	Площадь поверхности, м ² /г	Средний диаметр десорбционных пор, нм	Объем пор, см ³ /г	ммоль NH ₃ /г катализатора при 250–350°С
CAT-A	1262.7	2.75	0.86	_
CAT-C	1134.5	2.92	0.83	0.13
CAT-D	441.7	3.41	0.37	0.52

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

CAT-C	CAT-D
0.74	—
0.59	0.50
1.1	9.58
86.46	79.71
0.34	0.49
_	0.19
10.42	8.87
0.14	0.12
	CAT-C 0.74 0.59 1.1 86.46 0.34 - 10.42 0.14

Таблица 4. Результаты определения некоторых веществ в составе катализаторов методом XRF-анализа

металлов и стекла [28]. В этой работе XRF-анализ применяли для определения различных веществ и элементов, присутствующих в катализаторах (табл. 4). Как показано в этой таблице, подтверждается присутствие Ті в структуре катализатора САТ-С (САТ-С в основном состоит из Si). В катализаторе САТ-D, который был синтезирован с использованием метода пост-синтеза, а не Ті, данные подтверждают присутствие Al в структуре катализатора. Следует отметить, что основным компонентом этого катализатора является Si.

Метод анализа NH₃-TPD – специфический тест для определения кислотности катализатора. Фактически, с учетом имеющихся в табл. 3 данных видно, что анализируемые образцы имеют соответствующую кислотность: присутствие Al и Ti в



Рис. 4. Зависимость конверсии *н*-гептана на различных синтензированных образцах от температуры (WHSV = 1.5 y^{-1}).

катализаторе САТ-D приводит к увеличению его кислотности по сравнению с САТ-С.

Изучение активности катализаторов в реакции гидроконверсии н-гептана. Результаты каталитической конверсии н-гептана в интервале температур 250-600°С представлены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, синтезированные катализаторы обладают очень высокой активностью. Для всех образцов активность линейно увеличивается с температурой. Судя по результатам, конверсия катализатора САТ-D менее чувствительна к колебаниям температуры, в то время как для других случаев она значительно изменяется при повышении температуры. Так, при низких температурах (250 и 300°С) все катализаторы (за исключением САТ-D) имеют очень низкую конверсию. Фактически, только катализатор САТ-D имеет высокий процент конверсии при низких температурах (250 и 300°С). При промежуточной температуре (350-400°С) образцы САТ-D и САТ-С имеют более высокий процент конверсии по сравнению с САТ-А и САТ-В. В диапазоне 450-500°С процент конверсии всех образцов превышает 50%. Как показано на рисунке, при температуре выше 500°С все образцы демонстрируют полную конверсию. Следует отметить, что при такой температуре происходит крекинг. В целом, благодаря адекватной кислотности (в результате присутствия Al и Ti) катализатор САТ-D имеет высокий процент конверсии в широком диапазоне температур. Результаты показывают, что температура является подходящим параметром для увеличения процента конверсии.

Селективность катализаторов по продуктам крекинга при температуре выше 450°С показана на рис. 5. Продукты крекинга при более низких температурах не наблюдались ни для одного образца катализатора. На рисунке видно, что тенденция к образованию продуктов крекинга на всех катализаторах увеличивается с повышением температуры (как правило, крекинг происходит при высоких температурах). Этот случай можно отнести к последовательно протекающим реакциям каталитической конверсии. Видно, что при температурах ниже 500°С крекинг незначительный, что является положительным показателем качества катализаторов. На катализаторе САТ-D скорость увеличения образования продуктов крекинга с повышением температуры ниже, чем на других образцах,



Рис. 5. Селективность продуктов гидрокрекинга в зависимости от температуры на различных синтезированных катализаторах (WHSV = 1.5).

поэтому его селективность к продуктам крекинга при более высоких температурах ниже, чем у других катализаторов. Фактически, при использовании катализатора САТ-D образуется меньшее количество продуктов крекинга при 600°С, что свидетельствует о хорошей стабильности и технологических характеристиках этого катализатора. С другой стороны, селективность катализатора САТ-С к продуктам крекинга весьма чувствительна к температуре, так что при 450°С на катализаторе САТ-С почти не производится продуктов крекинга, в то время как при 600°С его селективность к продуктам крекинга в два раза выше, чем у катализатора САТ-D, в то время как на катализаторе САТ-В при всех температурах образуется большее количество продуктов крекинга, что делает его худшим катализатором среди синтезированных. В итоге, с точки зрения образования продуктов крекинга, катализатор САТ-D является лучшим. С точки зрения образования продуктов крекинга лучшие катализаторы располагаются в следующем порядке: САТ-D, САТ-А, САТ-С и САТ-В.

Селективность катализаторов для изомерных продуктов показана на рис. 6. Из рисунка видно, что при низких и высоких температурах селективность катализатора САТ-D в отношении изомерных продуктов выше, чем у других образцов. Это можно объяснить балансом между кислотными и металлическими центрами образца (идеальностью катализатора). При умеренных температурах на

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 6. Зависимость селективности синтезированных катализаторов по продуктам гидроизомеризации от температуры (WHSV = 1.5 y^{-1}).

всех образцах катализаторов получаются разветвленные продукты, что свидетельствует о высокой активности катализаторов. Результат исследования распределения этих продуктов конверсии показывает, что соотношение моноразветвленных изомеров выше, чем многоразветвленных изомеров, что может быть связано с большим размером молекул многоразветвленных изомеров. Фактически, образование, диффузия и десорбция этих соединений через поры большинства мезопористых катализаторов проходят довольно трудно, что может привести к образованию большего количества продуктов конверсии при достаточно высоких температурах. При 250°С катализатор САТ-D, безусловно является лучшим с точки зрения селективности образования изомерных продуктов (90.4%), в то время как на САТ-А, САТ-В и САТ-С не образуется никаких продуктов изомеризации. При температуре 300°С катализаторы САТ-В, САТ-С и САТ-D обладают высокой селективностью в отношении изомерных продуктов, в то время как САТ-А не обладает приемлемой селективностью в их отношении. Фактически, на катализаторе САТ-А изомерные продукты начинают образовываться при 350°С. Стабильность катализатора САТ-D действительно приемлема в широком диапазоне температур, т.к. образец проявляет высокую селективность по изомерным продуктам в диапазоне температур от 250 до 500°С. На рисунке видно, что все катализаторы при высоких температурах (600°С) уже не облада-

BAHRAMI и др.



Рис. 7. Зависимость селективности образования продуктов ароматизации от температуры на различных катализаторах (WHSV = 1.5 y^{-1}).

ют приемлемой селективностью к изомерным продуктам. Оптимальная температура гидроизомеризации составляет от 350 до 450°С.

Изучение активности катализаторов в реакции синтеза ароматических соединений. Зависимость селективности образования продуктов ароматизации (толуол) от температуры на различных катализаторах показано на рис. 7. Ароматические соединения образуются обычно по реакции дегидрирования с последующей циклизацией насыщенных углеводородов. Дегидрирование с циклизацией – реакция, протекающая по бифункциональному механизму в условиях риформинга. Согласно этому механизму сначала на металлических центрах исследуемых катализаторов дегидрируются парафины с образованием олефинов. Последние протонируются за счет иммиграции в соседние кислотные центры с образованием ионов карбония 2-го типа. Вышеупомянутые ионы циклизуются на кислотных центрах и образуют циклические олефины с пятью атомами углерода. Затем происходит их изомеризация на кислотных центрах в шестичленный цикл. Циклогексан и циклогексадиен (разветвленный или неразветвленный) дегидрируются с образованием ароматических углеводородов. Реакция гидрирования-дегидрирования протекает на металлических центрах намного быстрее, чем реакция изомеризации на кислотных центрах. Таким образом, изомеризация - стадия, регулирующая скорость реакции. Как показано на рис. 7, при повышении температуры селективность катализатора САТ-D в отношении ароматических продуктов линейно возрастает. Этот катализатор – единственный из всех образцов, при использовании которого образуются ароматические продукты уже при 300°С. С другой стороны, даже при самой высокой температуре (600°С) на этом же катализаторе получают больше ароматических продуктов, чем на других образцах. Интересно отметить, что в диапазоне от 350 до 600°С селективность катализатора САТ-С по ароматическим продуктам снижается. Фактически, на этом катализаторе получают наибольшее количество толуола при 350°С. На катализаторах САТ-А и САТ-В максимум образования толуола достигается в диапазоне от 400 до 600°С. Фактически, в диапазоне от 400 до 500°С образование ароматических продуктов растет с повышением температуры; в интервале от 500 до 600°С количество получаемого ароматического продукта уменьшается. Показано, что максимальное количество толуола образуется на образцах САТ-А и САТ-В при 500°С.

Влияние объемной скорости (WHSV) на производительность катализаторов. Из предыдущих разделов ясно, что катализатор САТ-D имеет наилучшие характеристики среди всех образцов с точки зрения конверсии и селективности. В этом разделе будет показано влияние количества сырья на общую производительность катализатора САТ-D. Влияние WHSV (количество сырья, подаваемого в реактор через катализатор в единицу времени) на производительность катализатора САТ-D при атмосферном давлении и температуре 450°С показано на рис. 8. Видно, что при увеличении WHSV с 1.5 до 2.5 ч⁻¹, общая конверсия снижается, хотя по-прежнему превышает 90%. Это связано с тем, что при более высоком значении WHSV время контакта уменьшается, поэтому сырье не успевает превратиться в продукты. Селективность по продуктам изомеризации и крекинга снижается с 64.69 до 56.7% и с 18.4 до 15.1%, соответственно. Как показано на рисунке, селективность по продуктам изомеризации при более высоком значении WHSV все еще высока, что подтверждает пригодность катализатора САТ-D для процесса гидроконверсии. Фактически, металлические и кислотные центры катализатора САТ-D хорошо сбалансированы, что делает его идеальным бифункциональным катализатором. С другой стороны, присутствие сырья (неочищенный н-гептан) в продуктах увеличивается с

3.5 до 11.5%, что связано с сокращением времени контакта сырья с кислотно-металлическими центрами катализатора, которое было вызвано увеличением WHSV. В целом, при увеличении WHSV с 1.5 до 2.5 ч⁻¹ конверсия и селективность (по изомерам, ароматическим углеводородам и продуктам крекинга) снижаются, а присутствие неочищенного сырья в продуктах увеличивается. Хотя конверсия и селективность снижаются из-за более быстрого протекания процесса и приемлемого процента конверсии и селективности при более высоком значении WHSV, значение WHSV = 2.5 ч⁻¹ представляется наиболее приемлемым.

Влияние отношения водорода к углеводороду на производительность катализаторов. Как показано в предыдущих разделах, катализатор САТ-D показывает значительный потенциал для гидроконверсии *н*-гептана. Наилучшая температура с разных точек зрения (конверсия, селективность и активность) составляет 450°С. Необходимо отметить, что больше, чем температура и WHSV, на производительность катализатора и эффективность всей системы в целом влияет количество водорода, входящего в состав сырья.

В этой части работы будет подробно рассмотрено влияние различных соотношений водорода и углеводорода на эффективность катализатора. Вли-



Рис. 8. Зависимость активности и селективности катализатора САТ-D в конверсии *н*-гептана при температуре 450°С и давлении 1 атм от величины объемной скорости.

яние различных молярных отношений водорода к углеводороду (5, 10, 15, 20 и 25) на характеристики катализатора САТ-D при различных рабочих условиях показано на рис. 9а и б. На рис. 9а показано изменение конверсии и селективности при значении WHSV, равном 1.5 ч⁻¹, а на рис. 9б представле-



Рис. 9. Зависимость конверсии и селективности *н*-гептана на катализаторе САТ-D от молярного отношения водорода к углеводороду (H_2/HC) при 450°C и различных WHSV: (a) 1.5 ч⁻¹, (б) 2.5 ч⁻¹.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ны те же переменные при значении WHSV, равном 2.5 ч⁻¹. На обоих рисунках с увеличением молярного отношения водорода к углеводороду общая конверсия медленно и непрерывно уменьшается, в то время как селективность по продуктам изомеризации увеличивается. Фактически, присутствие водорода увеличивает активность катализатора и снижает образование кокса. При проведении эксперимента с более низким значением WHSV (1.5 ч⁻¹) наклон кривых конверсии и селективности более пологий, что является результатом большего времени пребывания. Фактически, при более высоком значении WHSV время пребывания меньше, что приводит к резкому снижению конверсии и резкому увеличению селективности за счет увеличения молярного отношения водорода к углеводороду. В итоге, хотя при увеличении молярного отношения водорода к углеводороду конверсия снижается, селективность по продуктам в реакции гидроизомеризации увеличивается, что позволяет определить оптимальное значение отношения водорода к углеводороду. Оказывается, что оно находится в диапазоне от 10 до 12. Это соотношение изменяется в соответствии с WHSV. Когда WHSV стремится к $1.5 \, \mathrm{y}^{-1}$, оптимальное значение отношения водорода к углеводороду стремится к 10. Точно так же, когда WHSV стремится к $2.5 \, \text{ч}^{-1}$, оптимальное значение отношения водорода к углеводороду стремится к 12.

выводы

- При определении оптимального отношения Si/Ti в исходном геле может быть достигнута максимальная эффективность мезопористых катализаторов MSU в процессе гидроконверсии н-гептана. Результат характеристического анализа показал, что при низком отношении кремния ктитану (Si/Ti) (или увеличении количества Ti в структуре) кислотность и активность катализаторов увеличиваются. При этом из-за разрушения структуры уменьшаются удельная площадь и объем пор. При увеличении отношения кремния к титану связи и функциональные группы, представленные в структуре, существенно не изменяются. Отношение кремния к титану в мезопористых центрах определяет такие кислотные свойства, как количество, сила и тип кислотных центров. Между тем, кислотные свойства играют очень важную роль в определении селективности по различным продуктам. Получение многоразветвленных изомерных соединений, а также образование бензола – важное преимущество этих мезопористых катализаторов. Похоже, что мезопористая структура и кислотные свойства этих соединений существенно влияют на каталитические процессы. Собственно, высокая активность этих соединений может быть объяснена высокой удельной поверхностью (обуславливающей высокую дисперсность металлической фазы) и наличием мезопористой структуры в химическом соединении (что приводит к увеличению скорости диффузии, увеличению скорости переноса реагентов и увеличению количества продуктов в порах катализатора).

- Оценка эффективности различных катализаторов показывает, что конверсия н-гептана на всех образцах значительно увеличивается при повышении температуры. При этом самая высокая конверсия при каждой отдельной температуре достигается на катализаторе САТ-D. Конверсия на этом катализаторе, который благодаря алюминиевому компоненту отличается от других, составляет 75% даже при самой низкой температуре данного исследования (250°С), что делает этот образец действительно ценным. С точки зрения конверсии, порядок лучших катализаторов следующий: САТ-D, САТ-С, САТ-В и САТ-А. Необходимо отметить, что, хотя катализатор САТ-D имеет наилучшие характеристики по конверсии н-гептана, из-за уменьшения отношения кремния к титану данный катализатор будет обладать меньшей стабильностью в процессе опыта.

– С повышением температуры на всех катализаторах увеличивается тенденция к образованию продуктов крекинга. Количество этих продуктов, производимых на катализаторах САТ-А, САТ-В и САТ-С, при повышении температуры резко увеличивается, в то время как на катализаторе САТ-D оно повышается плавно. Следовательно, с точки зрения получения продуктов крекинга катализаторы располагаются по степени эффективности в следующем порядке: САТ-D, САТ-А, САТ-С и САТ-В.

– При низких и высоких температурах селективность катализатора САТ-D в отношении образования изомерных продуктов выше, чем у других образцов. При температуре 250°С катализатор САТ-D, безусловно, лучший с точки зрения селективного образования изомерных продуктов, в то время как на САТ-А, САТ-В и САТ-С таковых не образуется. Стабильность катализатора САТ-D в реакции гидроизомеризации остается на высоком уровне в широком диапазоне температур, он показывает также высокую селективность к изомерным продуктам при 250–500°С.

При повышении температуры селективность катализатора САТ-D к образованию ароматических продуктов линейно возрастает. Этот катализатор – единственный из всех образцов, при использовании которого уже при 300°С образуются ароматические соединения. И даже при самой высокой температуре (600°С) при его использовании в продуктах конверсии *н*-гептана больше ароматических продуктов, чем на других образцах. А в диапазоне от 350 до 600°С селективность катализатора САТ-С по ароматическим продуктам снижается. Кроме того, образование толуола на катализаторах САТ-А и САТ-В в диапазоне от 400 до 600°С проходит через максимум при 500°С.

– При увеличении WHSV с 1.5 до 2.5 ч⁻¹ конверсия и селективность (по изомерам, ароматическим углеводородам и продуктам крекинга) снижаются, а присутствие неочищенного сырья в продуктах увеличивается. Значение WHSV = 2.5 ч⁻¹ представляется наиболее приемлемым.

– При увеличении отношения водорода к углеводороду процент конверсии *н*-гептана снижается, одновременно с увеличением селективности катализатора по продуктам изомеризации. Похоже, что оптимальное значение отношения водорода к углеводороду составляет от 10 до 12, которое изменяется в соответствии с изменением WHSV.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Milad Bahrami, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-8580-9260

Sadra Mahmoudi, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-6445-523X

ToubaHamoule,ORCID:http://orcid.org/0000-0002-1738-6785

Masoud Aghajani, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-1743-4369

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fedyna M., Śliwa M., Jaroszewska K., Trawczyński J. Effect of zeolite amount on the properties of Pt/(AlSBA-15+ Beta zeolite) micro-mesoporous catalysts for the hydroisomerization of *n*-heptane // Fuel. 2020.
 V. 280. P. 118607. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2020.118607
- Regali F., Liotta L.F., Venezia A.M., Montes V., Boutonnet M. Järås S. Effect of metal loading on activity, selectivity and deactivation behavior of Pd/silica-alumina catalysts in the hydroconversion of *n*-hexadecane // Catal. Today. 2014. V. 223. P. 87–96. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2013.08.028
- Zhai M., Li L., Ba Y., Zhu K., Zhou X. Fabricating ZSM-23 with reduced aspect ratio through ball-milling and recrystallization: Synthesis, structure and catalytic performance in *n*-heptane hydroisomerization // Catal. Today. 2019. V. 329. P. 82–93. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2018.11.039
- Dias T., Oliveira R., Saraiva P., Reis M.S. Predictive analytics in the petrochemical industry: Research Octane Number (RON) forecasting and analysis in an industrial catalytic reforming unit // Comput. Chem. Eng. 2020. V. 139. P. 106912. https://doi.org/10.1016/j. compchemeng.2020.106912
- Gao L., Shi Z., Liu Y., Zhao Y., Liu Q., Xu C., Bai P., Yan Z. Effect of SiO₂/Al₂O₃ Ratio on micromesopore formation for Pt/Beta-MCM-41 via NaOH treatment and the catalytic performance in *n*-heptane hydroisomerization // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. V. 108. P. 042105. https:// doi.org/10.1088/1755-1315/108/4/042105
- Vickers N.J. Animal communication: When I'm calling you, will you answer too? // Current Biology. 2017. V. 27. P. R713–R715. https://doi.org/10.1016/j. cub.2017.05.06
- Martens J.A., Verboekend D., Thomas K., Vanbutsele G., Pérez-Ramírez J., Gilson J.-P. Hydroisomerization and hydrocracking of linear and multibranched long model alkanes on hierarchical Pt/ZSM-22 zeolite // Catal. Today. 2013. V. 218–219. P. 135–142. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2013.03.041
- Parsafard N., Peyrovi M., Jarayedi M. Catalytic study and kinetic modeling of the *n*-heptane isomerization over Pt/Al-HMS/HZSM-5 hybrid catalysts // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 6389–6396. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.7b00657
- Guisnet M., Alvarez F., Giannetto G., Perot G. Hydroisomerization and hydrocracking of *n*-heptane on Pth zeolites. Effect of the porosity and of the distribution of metallic and acid sites // Catal. Today. 1987. V. 1. P. 415–433. https://doi.org/10.1016/0920-5861(87)80007-X

- Fedyna M., Śliwa M., Jaroszewska K., Kępiński L., Trawczyński J. Procedure for the synthesis of Al-SBA-15 with high aluminium content: Characterization and catalytic activity // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 292. P. 109701. https://doi.org/10.1016/j. micromeso.2019.109701
- Yao M., Wang H., Zheng Z., Yue Y. Experimental study of *n*-butanol additive and multi-injection on HD diesel engine performance and emissions // Fuel. 2010. V. 89. P. 2191–2201. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.008
- Mahmoudi S., Hashemi Shahraki B., Aghajani M. Experimental and theoretical investigation of CO₂ and air bubble rising velocity through kerosene and distilled water in bubble column // J. Disper. Sci. Technol. 2019. V. 40. P. 33–42. https://doi.org/10.1080/01932691.201 8.146446
- Mahmoudi S., Shahraki B.H., Aghajani M. Correction of terminal velocity prediction model for CO₂-kerosene and air-kerosene systems by artificial intelligence // Software Engineering. 2017. V. 5. № 5. P. 65–71. https:// doi.org/10.11648/j.se.20170505.11
- Yang Q., Gao X.J., Feng R., Li M.J., Zhang J.F., Zhang Q.D., Han Y.Z., Tan Y.S. MoO₃-SnO₂ catalyst prepared by hydrothermal synthesis method for dimethyl ether catalytic oxidation // J. Fuel Chem. Technol. 2019. V. 47. P. 934–941. https://doi.org/10.1016/S1872-5813(19)30038-6
- Jiang H., Guan B., Lin H., Huang Z. Cu/SSZ-13 zeolites prepared by in situ hydrothermal synthesis method as NH₃-SCR catalysts: Influence of the Si/Al ratio on the activity and hydrothermal propertie // Fuel. 2019. V. 255. P. 115587. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.170
- 16. Marino D., Gallegos N.G., Bengoa J.F., Alvarez A.M., Cagnoli M.V., Casuscelli S.G., Herrero E.R., Marchetti S.G. Ti-MCM-41 catalysts prepared by postsynthesis methods: Limonene epoxidation with H₂O₂ // Catal. Today. 2008. V. 133. P. 632–638. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2007.12.111
- Yang G., Han J., Huang Y., Chen X., Valtchev V. Busting the efficiency of SAPO-34 catalysts for the MTO conversion by post-synthesis methods // Chin. J. Chem. Eng. 2020. V. 28. P. 2022–2027. https://doi. org/10.1016/j.cjche.2020.05.028
- Matheron M., Bourgeois A., Gacoin T., Brunet-Bruneau A., Albouy P.-A., Boilot J.-P., Biteau J., Lacan P. Mesoporous 3D-hexagonal organosilicate films: Postsynthesis grafting vs. direct synthesis // Thin Solid Films. 2005 (Volume date 2006). V. 495. P. 175–179. https://doi. org/10.1016/j.tsf.2005.08.262

- Hamoule T., Peyrovi M., Rashidzadeh M., Toosi M. Catalytic reforming of *n*-heptane over Pt/Al-HMS catalysts // Catal. Commun. 2011. V. 16. P. 234–239. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.09.020
- Lei H., Song Z., Tan D., Bao X., Mu X., Zong B., Min E. Preparation of novel Raney-Ni catalysts and characterization by XRD, SEM and XPS // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 214. P. 69–76. https://doi.org/10.1016/ S0926-860X(01)00481-1
- Bigey C., Hilaire L., Maire G. Catalysis on Pd/WO₃ and Pd/WO₂: Effect of the modifications of the surface states due to redox treatments on the skeletal rearrangement of hydrocarbons: Part I. Physical and chemical characterizations of catalysts by BET, TPR, XRD, XAS, and XPS // J. Catal. 1999. V. 184. P. 406–420. https://doi. org/10.1006/jcat.1999.2466
- 22. Hesse D., Hoffmeister M. Advantages and problems in characterizing SLP-catalysts by BET-surface area measurements. 10th Intern. Symp. on Chemical Reaction Engineering, Basle, Switzerland, 29 August – 1 September 1988, 1988. P. 2263–2268. https://doi. org/10.1016/B978-0-08-036969-3.50081-6
- 23. Mirza M., Walls J., Jayaweera S. Thermal analysis and xrd studies on catalyst supports of potassium tungsten bronze and potassium magnesium titanium oxide // Thermochimica Acta. 1989. V. 152. P. 203–213. https:// doi.org/10.1016/0040-6031(89)85390-0
- 24. Chai Z.B., Lü E.J., Zhang H.K., Ren J. Effect of ethanol on the isomerization of *n*-heptane over Pt/SAPO-11 and Pt/ZSM-22 catalysts // J. Fuel Chem. Technol. 2014. V. 42. P. 207–211. https://doi.org/10.1016/S1872-5813(14)60014-1
- Albayati T.M., Doyle A.M. SBA-15 supported bimetallic catalysts for enhancement isomers production during *n*-heptane decomposition // Int. J. Chemical Reactor Eng. 2014. V. 12. P. 1–10. https://doi.org/10.1515/ ijcre-2013-0120
- Chica A., Corma A. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline // J. Catal. 1999. V. 187. P. 167–176. https:// doi.org/10.1006/jcat.1999.2601
- Kaur B., Tumma M., Srivastava R. Transitionmetal-exchanged nanocrystalline ZSM-5 and metaloxide-incorporated SBA-15 catalyzed reduction of nitroaromatics // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 11479-11487. https://doi.org/10.1021/ie401059s
- Camblor M., Corma A., Valencia S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta // Microporous and mesoporous Mater. 1998. V. 25. P. 59–74. https://doi. org/10.1016/S1387-1811(98)00172-3

358

УДК 66.011+665.644.

ДИСКРЕТНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА M-DSO ДЛЯ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

© 2021 r. Ying Xiang¹, Jiaying Shen¹, Fusheng Ouyang^{1,*}

¹ International Joint Research Center of Green Energy Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237 China *E-mail: ouyfsh@ecust.edu.cn

> Поступила в редакцию 03 сентября 2020 г. После доработки 27 декабря 2020 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

Селективное гидрирование бензина каталитического флюид-крекинга (FCC) является эффективным методом снижения содержания в нем серы и олефинов для получения чистого бензина. На основе характеристик процессов DSO-M и M-DSO для гидроочистки тяжелой фракции бензина FCC и определения вклада различных углеводородов в октановое число разработаны две пятикомпонентные реакционные схемы для стадии обогащения M и стадии гидродесульфурации DSO, соответственно. По экспериментальным данным, полученным при использовании микротрубчатого реактора с неподвижным слоем для гидроочистки бензина FCC, с помощью алгоритма Рунге–Кутта и генетического алгоритма были рассчитаны кинетические параметры 5-компонентных моделей для стадий M и DSO, соответственно. Кинетический анализ показывает, что процесс M-DSO лучше, чем процесс DSO-M. Более того, проверка показывает, что установленные модели обладают хорошей надежностью и пригодны для экстраполяции.

Ключевые слова: бензин FCC, гидроочистка, процесс M-DSO, дискретная кинетическая модель **DOI:** 10.31857/S0028242121030072

В связи с постоянным ужесточением требований по охране окружающей среды почти во всех странах предъявляются более высокие требования к содержанию серы и олефинов в бензине. Между тем, бензин FCC составляет более 30% объема мирового производства бензина. Следовательно, очистка бензина FCC является ключом к повышению качества бензина. Был разработан целый ряд процессов гидроочистки бензина FCC, в частности, процессы RSDS [1], Prime-G⁺ [2], SCANfining [3], DSO-М и т. д. Среди них процесс DSO-М [4], разработанный компанией PetroChina, сыграл важную роль в десульфуризации и восстановлении олефинов. Однако после первого использования этого процесса потеря октанового числа бензина составила около 1.7 единицы, что серьезно повлияло на экономический эффект.

Процесс M-DSO развивается путем реверсирования стадий DSO и М. Функции катализатора М заключаются в ароматизации, снижении содержания олефинов и восстановлении октанового числа [5]. Функция катализатора DSO заключается в гидродесульфурации бензина FCC [6]. Промышленные результаты показали, что процесс M-DSO имел такое же влияние на десульфурацию и снижение содержания олефинов в бензине FCC, при этом октановое число было увеличено примерно на 0.8 единицы, по сравнению с процессом DSO-M.

Существующие кинетические модели для гидроочистки бензина FCC [7] не учитывают в достаточной степени все реакции, поэтому они не играют большой роли при моделировании и оптимизации процессов гидроочистки бензина FCC. Хотя гидроочистка бензина FCC была улучшена за счет преобразования процесса DSO-M в процесс M-DSO, мало что известно об изменениях в протекании этих реакций и влиянии условий реакции на процесс. В этом исследовании, основанном на всестороннем рассмотрении различных реакций бензина FCC и метода дискретной кинетики



Рис. 1. Дискретные схемы реакций стадий (a) М и (б) DSO. k_j – константа скорости реакции на стадии М; k'_j – константа скорости реакции на стадии DSO; A, O, N, nP, iP – ароматические соединения, олефины, нафтены, *н*-парафины и изопарафин, соответственно.

[8], ожидается прояснение того, почему процесс M-DSO демонстрирует более высокую эффективность при очистке бензина по сравнению с процессом DSO-M.

РАЗРАБОТКА ДИСКРЕТНОЙ РЕАКЦИОННОЙ МОДЕЛИ И СОСТАВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Поскольку выход бензина в обоих процессах DSO-М и M-DSO составляет около 99%, газы от крекинга бензина в этом исследовании не учитывались. Для углеводородов с одинаковым числом атомов углерода порядок распределения их октанового числа от высокого к низкому следующий: ароматические углеводороды > изопарафины > нафтены ~ олефины > *н*-парафины. В соответствии с вкладом различных углеводородов в октановое число реакции стадий DSO и М были разделены на пять групп, а именно: ароматические углеводороды (А), олефины (О), нафтены (N), н-парафины (nP) и изопарафины (iP). На основе механизма гидроочистки и характеристик стадий DSO и М были созданы две 5-компонентные схемы реакций для стадий М и DSO, соответственно (как показано на рис. 1).

Кинетическое уравнение было составлено на основе следующих допущений: согласно существующей литературе по дискретной кинетике, все реакции обычно рассматриваются как реакции первого порядка, что подходит и для данного исследования; активные центры всех реакций имеют одинаковую активность; используемый трубчатый реактор с неподвижным слоем можно приблизительно рассматривать как реактор идеального вытеснения, поэтому диффузия внутри частиц не учитывается; благодаря защите циркулирующего водорода деактивацией катализатора можно пренебречь.

На основании сделанных выше предположений кинетическое уравнение реакции может быть выражено формулой (1) [9–11]:

$$\frac{da}{dX} = -\frac{P\overline{MW}}{S_{\rm WH}RT}K_a,\tag{1}$$

где K – матрица констант скорости реакции, состоящая из k_j ; a – вектор массовых долей всех компонентов (рис. 2, 3); X – безразмерное относительное расстояние в сечении X в слое пласта; S_{WH} – объемная скорость (WHSV). Пояснения ко всем символам приводятся в работе [12].

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО СОВЕРШЕНТСВОВАНИЮ ГИДРООЧИСТКИ

Эксперименты по гидроочистке бензина FCC проводили с тяжелыми фракциями бензина FCC из ректификационной колонны (далее именуемыми сырьем) в лабораторном устройстве, представляющем собой микротрубчатый реактор с неподвижным слоем.

Для процесса M-DSO сначала сырьем стадии M было исходное сырье (номер 0#), а катализатором –

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021
K =	N O	$f N \ k_N \ k_7$	${ m O} \ k_8 \ k_{ m O}$	$\begin{array}{c} \mathbf{A} \\ k_{11} \\ 0 \end{array}$	iP 0 0	nP 0 0
	А	k_{10}	k_9	$k_{ m A}$	0	0
	iP	k_6	k_2	0	$k_{ m iP}$	k_3
	nP	k_5	k_1	0	k_4	k _{nP}
	<u> </u>					
		_				- T

 $\mathbf{a} = [a_{\mathrm{N}} \ a_{\mathrm{O}} \ a_{\mathrm{A}} \ a_{\mathrm{iP}} \ a_{\mathrm{nP}}]^T$

Рис. 2. Матрица констант скорости для кинетической модели стадии М. $[k_{\rm N} = -(k_5 + k_6 + k_7 + k_{10}), k_{\rm O} = -(k_1 + k_2 + k_8 + k_9), k_{\rm A} = -k_{11}, k_{\rm iP} = -k_4, k_{\rm nP} = -k_3).$

М при давлении 2.0 МПа, объемной скорости 1.0 ч⁻¹ (WHSV), температурах 350, 370 и 390°С, соответственно; полученные продукты были последовательно пронумерованы как 1#, 2#, 3#. Для стадии DSO сырьем были продукты 1#, 2#, 3#, а катализатором – М при 2.3 МПа, WHSV 2.0 ч⁻¹, соответственно. Когда сырьем стадии DSO был продукт 1#, эксперименты проводили при температурах 240, 260 и 280°С, соответственно; соответствующие продукты реакции были последовательно пронумерованы как 4#, 5#, 6#. Когда сырьем стадии DSO был продукт 2#, эксперименты проводились при температурах 240, 260 и 280°С, соответственно; соответственно; соответственно; продукт 2#, эксперименты проводились при температурах 240, 260 и 280°С, соответственно; соответственно; соответственно; соответственно; соответственно; при температурах 240, 260 и 280°С, соответственно; соот

	Γ	Ν	0	А	iP	nP]
	Ν	$k_{\rm N}$	k_8	0	0	0
K =	0	k_7	$k_{\rm O}$	0	0	0
	А	k_{10}	k_9	$k_{\rm A}$	0	0
	iP	k_6	k_2	0	$k_{ m iP}$	k_3
	nP	k_5	k_1	0	k_4	k _{nP}
	a =	$[a_N]$	a_0	$a_{\rm A} a$	a_n	P^T

Рис. 3. Матрица констант скорости для кинетической модели стадии DSO. $[k_N = -(k_5+k_6+k_7+k_{10}), k_O = -(k_1+k_2+k_8+k_9), k_A = 0, k_{1P} = -k_4, k_{PP} = -k_3).$

рьем стадии DSO был продукт 3#, эксперименты проводились при температуре 240, 260 и 280°С, соответственно; соответствующие продукты были последовательно пронумерованы как 10#, 11#, 12#.

Точно также для процесса DSO-M сначала сырьем стадии DSO было исходное сырье (номер 0#), а катализатором – DSO при 2.3 МПа, WHSV 2.0 ч⁻¹ и 240, 260, 280°С, соответственно; эти продукты были последовательно пронумерованы как 13#, 14#, 15#. Сырье на стадии M представляло собой экспериментальные продукты 13#, 14#, 15#, соответственно, а катализатором был M при давлении 2.0 МПа, объемной скорости 1.0 ч⁻¹, температурах реакции 350, 370, 390°С, соответственно; эти продукты были последовательно пронумерованы



Рис. 4. Схема расчета кинетических параметров.

No.	Продукт реакции	А, мас. %	О, мас. %	N, мас. %	iP, мас. %	nР, мас. %	ОЧИ
0#	Сырье	34.41	20.23	16.78	23.89	4.69	85.72
1#	M350	33.86	14.58	17.28	28.10	6.18	86.92
2#	M370	34.26	16.68	16.40	26.91	5.75	87.06
3#	M390	34.11	15.8	16.61	27.17	6.32	88.09
4#	M350–D240	33.94	11.87	17.87	29.82	6.51	86.28
5#	M350–D260	33.47	9.40	18.76	31.43	6.94	86.02
6#	M350–D280	33.33	6.96	19.63	32.92	7.16	85.96
7#	M370–D240	33.7	11.46	17.92	30.26	6.66	86.46
8#	M370–D260	33.82	9.91	19.20	31.06	6.01	86.67
9#	M370–D280	33.48	6.92	19.85	32.83	6.92	85.97
10#	M390–D240	34.13	12.81	17.31	28.88	6.88	87.27
11#	M390-D260	34.60	10.11	18.10	30.06	7.13	86.87
12#	M390–D280	34.61	8.19	19.12	31.05	7.03	86.29
13#	D240	33.02	14.23	17.35	28.72	6.68	84.14
14#	D260	33.02	12.72	17.83	29.42	7.01	84.06
15#	D280	32.68	10.28	18.50	31.28	7.25	83.84
16#	D240-M350	33.11	12.43	17.39	29.84	7.23	85.66
17#	D240-M370	33.24	12.15	17.27	29.80	7.54	86.05
18#	D240-M390	33.39	12.95	17.18	29.12	7.36	86.33
19#	D260-M350	33.18	11.32	17.67	30.59	7.26	85.25
20#	D260-M370	32.86	11.38	17.78	30.50	7.48	85.50
21#	D260-M390	33.45	10.07	17.99	30.88	7.61	85.69
22#	D280-M350	32.80	8.24	18.90	32.36	7.71	84.75
23#	D280-M370	32.94	9.31	18.53	31.51	7.71	84.90
24#	D280–M390	32.98	9.33	18.35	31.49	7.85	85.29

Таблица 1. Состав продуктов эксперимента^а

^а ОЧИ: октановое число по исследовательскому методу; D240–M350 – продукт реакции после стадии DSO при температуре 240°C и стадии М при температуре 350°C.

как 16#...24#. В табл. 1 приведены результаты анализа экспериментальных данных по углеводородному составу для процессов M-DSO и DSO-M.

чение. Процесс расчета кинетических параметров показан на рис. 4.

$$func = \sum_{1}^{n} (y_{ic} - y_{ir})^{2}.$$
 (2)

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Расчет кинетических параметров производили путем программирования в МАТLAB. С одной стороны, для решения дифференциальных уравнений использовали метод Рунге–Кутта четвертого порядка (из-за его высокой точности). С другой стороны, для оптимизации целевой функции использовали генетический алгоритм (GA), поскольку он представляет собой алгоритм глобальной оптимизации, позволяющий найти оптимальное решение, имитируя естественный отбор и генетический механизм, чтобы избежать попадания в цикл локальных значений [13]. Целевая функция (*func*) – формула (2), где *y*_{ic} – расчетное значение, *y*_{ir} – фактическое зна-

С использованием продуктов 0#, 1#, 2#, 3#, 4#, 5#, 6#, 7#, 8# 9# из табл. 1 в качестве исходных данных были получены кинетические параметры стадий М и DSO в процессе М-DSO, как показано в табл. 2 и 3. С использованием продуктов 0#, 13#, 14#, 15#, 18#, 19#, 20#, 21#, 22#, 24# из табл. 1 в качестве исходных данных, были получены кинетические параметры стадий DSO и М в процессе DSO-M, как показано в табл. 2 и 3.

Анализ данных табл. 2 показывает, что:

1) У констант скорости реакции значения k₁ (превращение олефина в *н*-парафин), k₂ (превраще-

ДИСКРЕТНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

№ реакции	правление реакции	Энергия активации, кДж/моль	Энергия активации, кДж/моль Предэкспоненциальны множитель, см ⁻³ .г.ч ⁻¹ Энергия активации, кДж/моль Предэкспоненциальны множитель, см ⁻³ .г.ч ⁻¹					скорост	и реакци	ии), см ⁻³ ·	г·ч ⁻¹
	H	стадия	pre-M	стадия	post-M	ста	адия pre	-M	ста (Г	адия post SO260-1	-M M)
			-		-	350°C	370°C	390°C	350°C	370°C	390°C
1	O→nP	15.64	3.42E+01	55.99	2.44E+04	1.67	1.84	2.01	0.49	0.69	0.95
2	O→iP	4.90	1.16E+01	50.22	2.20E+04	4.52	4.66	4.79	1.36	1.84	2.44
3	nP→iP	51.53	3.07E+04	46.86	1.27E+04	1.47	2.00	2.68	1.50	1.99	2.59
4	iP→nP	60.99	2.91E+04	57.17	1.90E+04	0.22	0.32	0.46	0.31	0.43	0.60
5	N→nP	68.92	4.35E+04	65.98	9.72E+04	0.07	0.11	0.16	0.29	0.43	0.62
6	N→iP	58.93	5.54E+04	59.77	5.26E+04	0.64	0.91	1.26	0.51	0.74	1.03
7	N→O	86.10	1.21E+06	86.24	1.12E+06	0.07	0.12	0.20	0.07	0.11	0.18
8	O→N	36.59	4.96E+02	58.75	4.66E+04	0.43	0.53	0.65	0.55	0.79	1.10
9	О→А	134.41	3.13E+09	130.97	9.29E+09	0.02	0.04	0.08	0.10	0.21	0.45
10	A→N	120.68	1.92E+09	120.57	2.03E+09	0.15	0.30	0.60	0.16	0.33	0.65
11	O→nP	230.70	9.98E+17	230.39	8.11E+17	0.05	0.18	0.67	0.04	0.16	0.58

Таблица 2. Сравнение кинетических параметров стадии М процессов DSO-М и M-DSO^a

^а Направление реакции (A → B): реакция превращения дискретного вещества A в дискретное вещество B; стадия Pre-M: стадия M в процессе DSO-M.

ние олефина в изопарафин) и k_3 (изомеризация *н*парафинов) намного больше, чем у других констант на стадии М; это указывает на то, что эти три реакции являются основными реакциями, влияющими на стадию М в обоих процессах DSO-М и M-DSO. Между тем, значение k_2 на стадии pre-М (стадия М в процессе M-DSO) намного больше, чем на стадии post-М (стадия М в процессе DSO-М). Причина заключается в том, что при поддержании концентрации олефина на высоком уровне нормальный (изомерный) олефин с большей вероятностью получит протоны водорода из кислотных центров катализатора с образованием вторичных (или трет-) карбокатионов, а вторичные карбокатионы будут легко превращаться в трет-карбокатионы с более высокой стабильностью. Если трет-карбокатионы теряют протоны, они образуют изоолефин, а затем изоолефин насыщается путем гидрирования в изопарафин с высоким октановым числом. Таким образом, функция изомеризации может быть улучшена, а катализатор М может быть полностью ис-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

пользован для снижения потери октанового числа на стадии pre-M.

2) Константа скорости насыщения олефинов $(k_1+k_2+k_8+k_9)$ стадии pre-М намного выше, чем стадии post-М. Таким образом, функция уменьшения содержания олефинов может быть улучшена для стадии pre-М.

3) Что касается энергии активации, то энергия активации превращения олефина в изопарафин на стадии pre-M намного меньше, чем на стадии post-M, так что реакции изомеризации протекают легче и могут улучшить качество бензина на стадии pre-M.

4) Ароматические углеводороды имеют высокое октановое число, но реакции превращения олефина и нафтена в ароматические углеводороды на стадии М протекают нелегко из-за больших значений энергии активации и малых значений констант скорости реакции. Следовательно, функция ароматизации катализаторов М нуждается в дальнейшем улучшении.

Nº реакции	аправление реакции	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, см ⁻³ .г.ч ⁻¹	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, см ⁻³ .г.ч ⁻¹	k (16	онстанта	скорост	и реакци	и), см ^{-3.} т	∵q ^{−1}
	H	стадия	pre-DSO	стадия	post-DSO	ста;	ция pre-I	DSO	стад (N	(ия post-I 1350-DS0	DSO D)
						240°C	260°C	280°C	240°C	260°C	280°C
1	O→nP	34.98	9.80E+03	44.8	5.89E+04	2.69	3.66	4.87	1.62	2.40	3.46
2	O→iP	30.92	1.20E+04	65.18	1.80E+07	8.54	11.21	14.43	4.17	7.40	12.60
3	nP→iP	51.44	2.15E+05	53.99	5.50E+05	1.25	1.96	2.98	1.40	2.28	3.57
4	iP→nP	55.95	2.49E+05	57.32	1.35E+05	0.50	0.82	1.30	0.20	0.33	0.52
5	N→nP	70.99	4.51E+06	59.67	3.07E+05	0.27	0.50	0.89	0.26	0.44	0.71
6	N→iP	68.99	6.90E+06	55.99	2.24E+05	0.65	1.20	2.11	0.45	0.73	1.16
7	N→O	87.40	5.90E+07	73.94	2.10E+06	0.07	0.16	0.33	0.06	0.12	0.22
8	O→N	56.18	8.59E+05	58.12	2.21E+06	1.64	2.69	4.25	2.68	4.47	7.18
9	О→А	142.7	4.90E+11	133.38	1.00E+13	0.00	0.01	0.02	0.27	0.86	2.54
10	A→N	95.90	3.05E+09	68.15	1.86E+06	0.53	1.23	2.68	0.22	0.39	0.68

Таблица 3. Сравнение кинетических параметров стадии DSO процессов DSO-M и M-DSO^a

^а Стадия Pre-DSO: Стадия DSO в процессе DSO-M; Стадия Post-DSO: Стадия DSO в процессе M-DSO.

Анализ данных табл. 3 показывает, что:

1. У констант скорости реакции значения k'_1 , k'_2 , k'_3 и k'_8 (превращение олефина в нафтен) намного больше, чем у других констант на стадии DSO, что указывает на то, что насыщение олефина и изомеризация *н*-парафина являются основными реакциями, влияющими на стадию DSO. Между тем, некоторые олефины насыщаются до *н*-алканов с самым низким октановым числом, что вызывает потерю октанового числа.

2. Стадия pre-DSO (стадия DSO в процессе DSO-M) имеет гораздо меньшую константу скорости реакции превращения олефина в ароматические углеводороды и гораздо более высокую константу скорости реакции превращения ароматических углеводородов в нафтен, чем стадия post-DSO (стадия DSO в процессе M-DSO), что ускоряет расход ароматических углеводородов с высоким октановым числом, в то же время стадия pre-DSO имеет гораздо меньшую энергию активации превращения олефина в изопарафин, чем стадия post-DSO. В целом, процесс DSO-M ведет к потере октанового числа бензина FCC. 3. Для энергии активации реакций: $E_a^2 < E_a^1 < E_a^3 < E_a^4 < E_a^7 < E_a^6 < E_a^5 < E_a^8 < E_a^{10} < E_a^9$. Можно видеть, что реакция превращения олефинов в ароматические соединения является наиболее трудной.

4. Стадия pre-DSO имеет немного большую константу скорости насыщения олефина гидрированием $(k'_1+k'_2+k'_8)$, чем стадия post-DSO. Это указывает на то, что ее воздействие на уменьшение содержания олефина немного сильнее, чем у стадии pre-DSO. Однако константы скорости насыщения олефинов на стадии pre-M намного больше, чем на стадии post-M. Таким образом, процесс M-DSO сильнее влияет на снижение содержания олефинов в бензине FCC.

В целом, сравнивая кинетические параметры стадий М и DSO, можно видеть, что необходимо иметь высокое содержание олефинов в сырье для изомеризации олефинов на стадии М. Для стадии post-M олефины в сырье будут сильно насыщены после стадии DSO, что не позволяет очистить бензин FCC на стадии М и повысить октановое число бензина. Между тем, для стадии pre-M содержание олефинов уменьшилось, так что процесс M-DSO

ДИСКРЕТНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

		10#			11#		12#		
	Фактическое значение, мас. %	Расчетное значение, мас. %	Относительная погрешность, %	Фактическое значение, мас. %	Расчетное значение, мас. %	Относительная погрешность, %	Фактическое значение, мас. %	Расчетное значение, мас. %	Относительная погрешность, %
Α	34.13	34.00	-0.37	34.60	34.04	-1.61	34.61	34.26	-1.01
Ο	12.81	12.22	-4.60	10.11	10.31	1.95	8.19	7.85	-4.15
Ν	17.31	17.54	1.36	18.10	17.99	-0.60	19.12	18.48	-3.34
iP	28.88	29.3	1.46	30.06	30.52	1.54	31.05	32.07	3.29
nP	6.88	6.94	0.88	7.13	7.14	0.20	7.03	7.35	4.49

Таблица 4. Сравнение фактических и расчетных значений для процесса M-DSO

Таблица 5. Сравнение фактических значений и расчетных значений для процесса DSO-M

		16#			17#		23#			
	Фактическое значение, мас. %	Расчетное значение, мас. %	Относительная погрешность, %	Фактическое значение, мас. %	Расчетное значение, мас. %	Относительная погрешность, %	Фактическое значение, мас. %	Расчетное значение, мас. %	Относительная погрешность, %	
А	33.11	32.88	-0.69	33.24	32.81	-1.31	32.94	32.44	-1.50	
0	12.43	12.84	3.30	12.15	12.38	1.89	9.31	8.97	-3.67	
Ν	17.39	17.23	-0.95	17.27	17.21	-0.36	18.53	18.17	-1.93	
iP	29.84	29.93	0.32	29.80	30.29	1.66	31.51	32.61	3.48	
nP	7.23	7.12	-1.56	7.54	7.31	-3.00	7.71	7.80	1.14	

в целом превосходит процесс DSO-M в этом отношении. Кроме того, по сравнению с процессом DSO-M, в процессе M-DSO образуется больше ароматических углеводородов и повышается октановое число бензина.

ПРОВЕРКА МОДЕЛИ

С использованием полученных выше кинетических параметров была проведена проверка моделей процессов M-DSO (табл. 1, 10#, 11#, 12#) и DSO-M (табл. 1, 16#, 17#, 23#). Результаты проверок представлены в табл. 4 и 5. Относительные погрешности между расчетным и фактическим значениями для моделей находятся в пределах 5%, что указывает на превосходную экстраполяцию и надежность моделей. Кроме того, эти модели позволяют дать дополнительные рекомендации по моделированию и оптимизации процесса гидроочистки бензина FCC.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

выводы

1. На основе механизма гидрирования нефти и характеристик процессов M-DSO и DSO-M были разработаны 5-компонентные реакционные схемы стадии M и стадии DSO, соответственно.

2. Кинетические параметры стадий М и DSO в процессах M-DSO и DSO-M были рассчитаны, соответственно, по экспериментальным данным с тяжелой фракцией бензина FCC в микрореакторе с неподвижным слоем. Показано, что процесс M-DSO лучше, чем DSO-M в плане уменьшения содержания олефинов и повышения октанового числа с точки зрения динамики.

3. Оценка параметров моделей показывает, что относительные погрешности между расчетным и фактическим значениями составляют менее 5%. Это говорит о том, что дискретные кинетические модели, установленные для процессов M-DSO и

DSO-M, имеют хорошую экстраполяцию и надежность и позволяют давать рекомендации по моделированию и оптимизации процессов M-DSO и DSO-M.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ying Xiang, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-5619-9720

Jiaying Shen, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-6906-6484

Fusheng Ouyang, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-7523-6673

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lappas A.A., Valla J.A., Vasalos I.A., Kuehler C., Francis J., O'Connor P., Gudde N.J. The effect of catalyst properties on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline // Appl. Catal. A. 2004.V. 262. P. 31–41. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2003.11.014
- Dong H.M., Qu Y., Sun L.L. Application of Prime-G+ technology in FCC naphtha hydrodesulfurization unit // China Pet. Process. Petrochem. Technol. 2012. V. 43. P. 27–30. https://doi.org/10.3969/j. issn.1005-2399.2012.11.006
- Ghosh P., Andrews A.T., Quann R.J., Halbert T.R. Detailed kinetic model for the hydro-desulfurization of FCC Naphtha // Energy Fuels. 2009. V. 23. P. 5743– 5759. https://doi.org/10.1021/ef900632v
- Yang Q.J., Pan D., Zhang N.N. Industrial application of catalytic gasoline M-DSO combined with solvent extraction and desulfurization // Petrochem. Technol. Appl. 2018. V. 36. P. 343–346. https://doi.org/10.3969/j. issn.1009-0045.2018.05.016

- Wang B.C., Huo D.L., Cui D.Q., Cui J.W., Liu Y.L., Zhang X.J. Industrial regeneration of hydro-upgrading catalyst TM2-DSO process // Mod. Chem. Ind. 2010.
 V. 30. P. 59–61. https://doi.org/10.16606/j.cnki. issn0253-4320.2010.08.012
- Lan L., Ju Y.N. Development and commercial trial of DSO technology for FCC gasoline hydro desulfurization // China Pet. Process. Petrochem. Technol. 2010. V. 41. P. 53–56. https://doi.org/10.3969/j. issn.1005-2399.2010.11.010
- Ouyang F.S., Ling Q., Yu Z.K. Reaction kinetic model for flexible dual-riser catalytic cracking process // J. Chem. Eng. Chin. Univ. 2015. V. 29. P. 1106–1113. https://doi. org/10.3969/j.issn.1003-9015.2015.00.025
- Weekman V.W.J., Nace D.M. Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors // AIChE J. 1970. V. 16. P. 397–404. https://doi. org/10.1002/aic.690160316
- 9. Zhu B.C., Weng H.X., Zhu Z.B. Catalytic reaction engineering. Ixueshu, Beijing, 1999. ISBN: 9787800438547.
- Jiang H., Huang S. Eight-Lump reaction kinetic model for the maximizing isoparaffin process for cleaning gasoline and enhancing propylene yield // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 10770–10776. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.6b02208
- Fusheng O., Yongqian W., Qiao L. A lumped kinetic model for heavy oil catalytic cracking FDFCC process // Pet. Sci. Technol. 2016. V. 34, P. 335–342. https://doi.org/ 10.1080/10916466.2015.1132236
- Zong G., Ning H., Jiang H., Ouyang F.S. The lumping kinetic model for the heavy oil catalytic cracking MIP process // Pet. Sci. Technol. 2010. V. 28. P. 1778–1787. https://doi.org/10.1080/10916460903261749
- Ge J.K., Qiu Y.H., Wu C.M., Pu G.L. Summary of genetic algorithms research // Appl. Res. Comput. 2008. V. 25. P. 2911–2916. https://doi.org/10.3969/j. issn.1001-3695.2008.10.008

УДК 542.943.7

ГЕНЕРИРУЕМЫЕ *IN SITU* ОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДЫ В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЕССЕРИВАНИИ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ РИФОРМИНГА

© 2021 г. Е. А. Есева^{1,*}, А. В. Акопян¹, Н. А. Синикова¹, А. В. Анисимов¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия *E-mail: esevakatya@mail.ru

> Поступила в редакцию 05 февраля 2021 г. После доработки 30 марта 2021 г. Принята к публикации 12 апреля 2021 г.

Разработан способ окисления сераорганических соединений с использованием генерируемых *in situ* органических пероксидов, получаемых при действии кислорода воздуха на бензин риформинга. Проведено окислительное обессеривание бензина риформинга, содержащего дибензотиофен в качестве модельного субстрата, органическими пероксидами, генерируемыми *in situ* под действием кислорода воздуха. Исследованы различные каталитические системы, в том числе иммобилизированные полиоксометаллаты типа Андерсона, и инициирующие реагенты, позволяющие одновременно эффективно генерировать алкилгидропероксиды и селективно окислять сераорганические соединения в углеводородном сырье с достижением высокой конверсии.

Ключевые слова: алкилгидропероксиды, иммобилизированные полиоксометаллаты типа Андресона, MCM-41, кислород воздуха, окислительное обессеривание

DOI: 10.31857/S0028242121030084

В связи с большими запасами сернистых и высокосернистых нефтей, а также учитывая ежегодный рост потребления нефти и продуктов ее переработки, актуальной задачей является поиск новых эффективных и экономически выгодных методов удаления серы из углеводородного сырья [1]. Серосодержащие соединения - нежелательные компоненты в углеводородных фракциях ввиду их токсичности и высокой коррозионной активности; они также являются каталитическими ялами лля большинства процессов переработки нефти, оказывают отрицательное воздействие на эксплуатационные свойства двигателей внутреннего сгорания и негативно влияют на экологию. Поэтому содержание общей серы в моторных топливах строго регламентируется нормативными документами, согласно которым оно не должно превышать 10 ррт.

Для снижения содержания общей серы наибольшее распространение получил метод гидроочистки, который требует больших капитальных затрат и жестких условий проведения процесса. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск альтернативных безводородных методов удаления серы из углеводородного сырья и продуктов его переработки, среди которых наилучшие результаты обеспечивает окислительное обессеривание, основанное на окислении сераорганических соединений до соответствующих сульфоксидов и сульфонов с последующим извлечением полярных продуктов окисления из углеводородной фракции [2–6]. Ключевым фактором для развития метода окислительного обессеривания является применение доступного и дешевого окислителя, такого, как например, кислород воздуха [7–9].

Аэробное окислительное обессеривание, как наиболее перспективный метод удаления серосодержащих соединений, имеет свои трудности. Химическая инертность молекулы кислорода обусловлена высокой энергией связи О–О, вследствие чего требуется особая его активация [10]. Современные разработки, включающие высокотемпературные методы активации, предполагают окисление производных тиофена в углеводородном сырье при температуре порядка 300–350°С, однако жесткие условия сильно отражаются на низкой селективности процесса окисления [11]. Иной путь активации молекулярного кислорода заключается в применении инициаторов, позволяющих снизить температуру активации до 110°С и ускорить процесс окисления за счет сокращения индукционного периода автоокисления углеводородов [12, 13].

Введение катализаторов на основе солей и комплексов переходных металлов в окислительную систему алкилгидропероксид-кислород приводит к росту скорости протекания реакций окисления за счет ускорения генерирования активных кислородсодержащих частиц [14]. Кроме того указанные каталитические системы одновременно участвуют и в разложении формирующихся активных частиц. Для селективного распада генерируемых in situ opганических пероксидов на окисление сернистых субстратов предпочтительнее использование полиоксометаллатов – полиядерных металл-кислородных кластеров [15, 16]. Следует отметить, что полиоксометаллаты являются медиаторами переноса электронов, и позволяют не только активировать кислород в относительно мягких условиях, но генерировать алкилгидропероксиды и селективно окислять сернистые субстраты [17]. Потенциально интересными катализаторами аэробного окисления являются полиоксометаллаты типа Андерсона со смешанной валентностью атома переходного металла, гетерогенизация которых на поверхности носителя позволяет предотвратить потери и интенсифицировать процесс окисления серосодержащих соединений.

В настоящей работе предложен оригинальный способ окисления сераорганических соединений с использованием генерируемых *in situ* органических пероксидов, получаемых при действии кислорода воздуха на углеводородное сырье. Бензин риформинга, представляющий собой углеводородное сырье с содержанием алкилароматических соединений порядка 60 мас. %, позволяет легко генерировать алкилгидропероксиды под действием непрерывного потока кислорода воздуха в присутствии инициатора. Оптимизированы условия получения органических пероксидов в углеводородном сырье с содержанием активного кислорода в количестве достаточном для окисления 1000 ppm серы с минимальным воздействием на углеводородные компоненты топлива. Исследовано влияние природы каталитической добавки на скорость образования алкилгидропероксидов в реакционной системе и на окисление сернистого субстрата. Синтезированы катализаторы на основе иммобилизированного полиоксометаллата типа Андерсона на поверхности мезопористого силиката типа МСМ-41 и испытана их активность в реакциях аэробного окисления модельного топлива – бензина риформинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые продукты и материалы. Были использованы следующие реактивы: молибденовый ангидрид («Компонент-Реактив»), ацетилацетонат молибдена (Aldrich, 98%), ацетилацетонат ванадила (Aldrich, 98%), ацетат кобальта 4-х волный (Aldrich), апетат никеля 4-х волный (Aldrich), ацетат марганца 4-х водный (Aldrich), стеарат меди («ВитаРеактив»), нафтенат железа (Aldrich), нафтенат кобальта (6%, Aldrich). Инициаторы: гидропероксид изопропилбензола (88%, Aldrich), трет-бутилгидропероксид (70%, Aldrich), пероксид бензоила (75%, Aldrich). Для титрования: иодистый калий («ХимРеактив», х. ч.), ледяная уксусная кислота («Компонент-Реактив», х. ч.), серная кислота (Сигма-Тек, х. ч.), бихромат калия (99%, Aldrich), крахмал («ВитаРеактив», ч. д. а.), тиосульфат натрия («Компонент-Реактив»). Для синтеза полиоксометаллата типа Андерсона: гептамолибдат аммония (99%, Alfa Aesar), сульфат кобальта (99%, Sigma Aldrich, пероксид водорода (37%, Prime Chemicals Group). Для синтеза MCM-41: цетилтриметиламмоний бромид (98%, «Sigma Aldrich»), тетраэтоксисилан (98%, «Acros Organics»), аммиак (25%, «Сигма-Тек»), 3-аминопропилтриметоксисилан (97%, «Sigma Aldrich»), этиловый спирт. Серосодержащие соединения: дибензилсульфид (99%, Aldrich), дибензотиофен (99%, ДБТ, Aldrich), бензотиофен (99%, Aldrich), 4,6-диметидибензотиофен (99%, Aldrich). Адсорбент для извлечения продуктов окисления сернистых соединений: силикагель (марка АСКГ, фракция 0.2–0.5 мм, Сорбис Групп) предварительно прокаливали 5 ч при температуре 250°С. Углеводородное сырье (табл. 1): Бензин риформинга (содержание общей серы 20 ррт, фракция 42-207°С, ОАО «Газпром-нефть», Московский НПЗ, Москва).

	Ć	Фракцио	онный (состав	<u>, °C</u>		%	ເນົ	M	M
Сырье	НК	10%	50%	90%	КК	Об. доля бензола, %	Об. доля ароматических УВ,	Плотность при 15° кг/м ³	Октановое число, И	Октановое число, М
Стабильный	42	83	125	165	207/97%	0.92	55.1	792	95.3	85.4
риформат										

Таблица 1. Фракционный состав бензина риформинга (данные, полученные по ГОСТ 2177, 29040, 3900, 8226, 511)

Методы анализа. Анализ состава продуктов реакции и контроль чистоты исходных веществ осуществляли методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-2000 М» с ПИД, колонка – стеклянный капилляр, l = 30 м, d = 0.32 мм, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 100 до 250°C, газ-носитель – азот.

Определение содержания общей серы в углеводородных фракциях осуществляли на энергодисперсионном анализаторе серы в нефтепродуктах АСЭ-2 «Буревестник». Принцип действия прибора основан на методе рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектрометрии с селективными фильтрами. Диапазон определения концентраций серы от 7 ррт до 50000 ррт. Для калибровки прибора использовали государственные стандартные образцы (ГСО) с содержанием серы 10, 50, 1000, 50000 ррт фирмы «НефтьСтандарт».

Анализ образцов мезопористых материалов выполнен методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованиями на приборе Nicolet IR2000 (Thermo Scientific) с применением метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения при помощи приставки Multireflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм. Регистрацию изотерм адсорбции-десорбции азота проводили при 77К (-196°С) с помощью прибора Gemini VII 2390 (V1.02t) (Micromeritics). Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 120°С в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности применяли метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на основе данных адсорбции в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05 - 0.2$. Суммарный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$. РСФА

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

проводили на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR с рентгеновской трубкой мощностью 2500 В. Перед анализом образцы массой 200 мг прессовали в таблетку с борной кислотой.

Анализ на определение массовой доли активного кислорода в углеводородной среде осуществляли методом иодометрического титрования. К 10 мл ледяной уксусной кислоты добавили взвешенный образец органического пероксида и 1.5 мл 50%-ного раствора иодистого калия. Колбу закрыли крышкой, взболтали и убрали в темное место на 15 мин. По истечению времени образец разбавили 50 мл дистиллированной воды, отобрали аликвоту и протитровали до появления бледно-желтой окраски. Затем добавили 2 мл крахмала и продолжили титровать до полного обесцвечивания раствора. Титрантом является 0.1 н раствор тиосульфата натрия, стандартизованный бихроматом калия. В качестве индикатора используют 1%-ный раствор крахмала, приготовленного по ГОСТ 4517.

Приготовление модельного топлива. Для получения модельного топлива с общим содержанием серы 1000 ppm к 100 мл бензина риформинга (плотность 0.775 г/см³) добавляли 0.445 г дибензотиофена, перемешивали и анализировали на содержание общей серы на энергодисперсионном анализаторе серы в нефтепродуктах АСЭ-2 «Буревестник».

Генерирование активного кислорода в модельном топливе. К 50 мл бензина риформинга добавляли 1 мас. % инициирующих добавок и при помощи воздушного компрессора через реакционную смесь барботировали кислород воздуха со скоростью 50 л/ч при постоянном перемешивании со скоростью 600 об./мин. Генерирование проводили в течение 4 ч при температуре от 70 до 130°С при постоянном перемешивании. По завершению реакции отбирали пробу на определение активного кислорода методом иодометрического титрования. Холостой эксперимент генерирования органических пероксидов в бензине риформинга без добавления инициатора и ДБТ при температуре 110°C (10 ч) составляет 0.05 мас. %, а при температуре 70°C (4 ч) активный кислород не обнаружен.

Окисление модельного топлива в присутствии инициатора. В двугорлую колбу вносили 1 мас. % катализатора и 30 мл смеси модельного топлива с 0.1-1 мас. % инициатора. Окисление проводили при повышении температуры от 25 до 130°С при постоянном перемешивании в течение 120-360 мин и непрерывной подачи воздуха со скоростью 50 л/ч. По завершении реакции 15 мл окисленной смеси пропускали через 3 г адсорбента для очищения от продуктов окисления сернистых и смолистых соединений. Холостая адсорбция ДБТ, растворенного в углеводородном сырье, составляет порядка 15%. Остаточное содержание общей серы в модельном топливе определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе серы. Контроль содержания активного кислорода в реакционной смеси проводили методом иодометрического титрования. Потери бензина риформинга в процессе аэробного окислительного обессеривания составляют менее 15%.

Синтез нанесенных полиоксометаллатов типа Андерсона методом пропитки MCM-41-CoMo. 100 мг MCM-41 добавляли к водному раствору полиоксометаллата состава $(NH_4)_3H_6CoMo_6O_{24}$ массой 56.7 мг, растворенного в 5 мл воды, и непрерывно перемешивали в течение суток при комнатной температуре, затем при перемешивании медленно выпаривали воду в течение нескольких часов до полного удаления и сушили в режиме 80–110°C по 4 ч с шагом в 10 град.

Синтез иммобилизированных полиоксометаллатов типа Андерсона MCM-41–NH₃–CoMo. 1 г предварительно высушенного MCM-41 суспензировали в 25 мл свежеперегнанного толуола и кипятили в течение 4 ч для удаления физически адсорбированной воды. К 5 мл толуола добавляли 0.5 г 3-аминопропилтриметоксисилана и вводили по каплям к выше полученной суспензии с последующим кипячением в течение 4 ч. По завершению реакции смесь охлаждали, удаляли растворитель под вакуумом, промывали горячим раствором этилового спирта и высушивали при комнатной температуре. Для иммобилизации активной фазы $[(NH_4)_3H_6CoMo_6O_{24}]$ к навеске МСМ-41 добавляли рассчитанное количество соляной кислоты известной концентрации (C = 0.1 M) для протонирования аминогрупп и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Затем вносили водный раствор полиоксометаллата (80 мг в 20 мл воды на 0.1 г MCM-41–NH₂) и перемешивали еще 3 ч при комнатной температуре и 8 ч при 60°С. Полученный образец отфильтровали, промыли водой, сливы которой проверяли на содержание хлорид ионов нитратом серебра, и сушили в режиме 80–110°С по 4 ч с шагом в 10 град. Схема синтеза катализатора представлена на рис. 1.

Синтез МСМ-41 и полиоксометаллата типа Андерсона состава $(NH_4)_3H_6CoMo_6O_{24}$ проводили по методикам в соответствии с литературными данными [18–19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение органических пероксидов из углеводородного сырья, содержащего алкилароматические соединения с массовой долей арилалканов до 60%, позволяло осуществлять непрерывное генерирование алкилгидропероксидов под действием постоянного потока окислителя - кислорода воздуха, обусловленное более высокой реакционной способностью α-С-Н-связи в алкилароматических углеводородах в сравнении с алифатическими. Для сокращения индукционного периода процесса автоокисления углеводородов в реакционную смесь вводили инициаторы, позволяющие ускорить процесс формирования активных частиц. Генерирование алкилгидропероксидов является ключевой стадией процесса окисления, поскольку формирующиеся in situ активные частицы выступают в качестве окислителей сераорганических субстратов, содержащихся в значительном количестве в углеводородном топливе. Исходя из того, что среднее содержание общей серы в прямогонных бензиновых фракциях составляет около 0.1% (0.0031 моль), для гарантированного окисления сульфидной серы до сульфонильной группы в углеводородной смеси необходимо иметь 0.0125 моль активного кислорода, т.е. согласно схеме 1 для исчерпывающего окисления одного моля субстрата необходим двойной избыток алкилгидропероксида. С учетом исходно-



Рис. 1. Схема синтеза катализатора МСМ-41-NH₃-CoMo.

го содержания серы в смеси 1000 ppm достаточной для полного окисления будет массовая доля активного кислорода 0.4%.

Генерирование алкилгидропероксидов проводили таким образом, чтобы массовая доля активного кислорода не превышала 1% для обеспечения стабильности окисления и безопасности эксперимента с сырьем, содержащим алкилгидропероксиды. Количество сформировавшихся алкилгидропероксидов определяли методом иодометрического титрования и пересчитывали на массовую долю активного кислорода для простоты интерпретации результатов. При формировании различных каталитических систем, генерирующих алкилгидропероксиды [9], была проведена оценка влияния условий их генерирования на массовую долю активного кислорода в бензине риформинга в присутствии инициаторов различной природы (табл. 2). В качестве инициаторов использовали гидропероксид изопропилбензола (ГП ИПБ), пероксид бензоила и трет-бутилгидропероксид. Выбор приведенных инициаторов обусловлен их широкой распространенностью и доступностью. Гидропероксид изопропилбензола образуется как промежуточное соединение в кумольном методе получения фенола и ацетона, пероксид бензоила применятся в качестве инициатора радикальной полимеризации, *трет*-бутилгидропероскид также является доступным и дешевым окислителем, используемым в реакциях эпоксидирования.

Из приведенных данных очевидно, что наиболее предпочтительными из инициаторов являются гидропероксид изопропилбензола и пероксид бензоила, позволяющие генерировать в смеси до 0.44% активного кислорода при 100°С. Следует отметить, что использование пероксида бензоила при температуре 100°С приводит к протеканию побочных реакций окисления компонентов бензина и сильному осмолению реакционной смеси. В случае *трет*-бутилгидропероксида доля активного кислорода с ростом температуры не изменяется, что свидетельствует об отсутствии генерирующих свойств, вследствие стерических факторов. Таким образом, в дальнейших экспериментах использова-



Схема 1. Схема окисления дибензотиофена (ДБТ) под действием алкилпероксидов.

Инициатор	Температура, °С	Мас. доля акт. [О], %
Гидропероксид изопропилбензола	70	0.1
	100	0.44
Пероксид бензоила	25	0.06
	50	0.06
	70	0.12
	100	0.25
<i>трет</i> -Бутилгидропероксид	50	0.02
	70	0.02
	100	0.02
	130	0.01

Таблица 2. Условия генерирования алкилгидропероксидов в бензине риформинга с различными инициаторами. Условия: время реакции 4 ч, скорость потока воздуха 50 л/ч, 1 мас. % инициатора

ли в качестве инициатора гидропероксид изопропилбензола, позволяющий генерировать достаточное для окисления субстрата количество активного кислорода.

Полученные данные по количеству активного кислорода и условия проведения реакции были использованы при окислении модельной смеси дибензотиофена в бензине риформинга. Для этого в работе оценивались различные факторы, включающие природу инициатора и каталитической добавки на конверсию ДБТ, влияние температуры и строения сернистого субстрата, а также проводился анализ содержания активного кислорода, что позволяло контролировать ход его генерирования и расход в процессе реакции.

На рис. 2 приведены результаты по оценке влияния природы инициатора на конверсию ДБТ в



Рис. 2. Влияние природы инициатора на окисление ДБТ. Исходное содержание серы 1000 ррт в модельном топливе на основе ДБТ в бензине риформинга. Условия: 100°С, 4 ч, 1 мас. % инициатора.

модельном топливе и количество образующегося активного кислорода.

В присутствии различных инициаторов и непрерывного потока кислорода воздуха происходит генерирование активных кислородсодержащих частиц, вследствие чего образуются гидропероксидные радикалы – частицы, выступающие в роли окислителя сернистого субстрата. Наиболее высокие значения конверсии ДБТ были достигнуты при использовании гидропероксида изопропилбензола и трет-бутилгидропероксида (*t*-Бутил ГП), в случае первого достигается наибольшая степень удаления серы, составляющая порядка 71%. Наилучшие показатели по количеству образовавшегося активного кислорода наблюдаются у пероксида бензоила. трет-Бутилгидропероксид при температуре 100°С выступает в качестве окислителя, так как количество активного кислорода после реакции существенно ниже введенного (0.17% в пересчете на активный кислород), соответственно, инициатор не участвует в процессе генерирования гидропероксидов и окисление происходит в значительной степени за счет действия самого инициатора. При инициировании пероксидом бензоила существенно падает селективность процесса окисления ДБТ в модельном топливе при значительном количестве образовавшегося активного кислорода, что свидетельствует о расходовании окислителя на побочное окисление углеводородных компонентов смеси. Таким образом, в качестве дальнейшего объекта исследования оптимальным инициатором был выбран гидропероксид изопропилбензола, позволяющий легко генерировать алкилгидропероксиды в количестве достаточном для окисления

модельного топлива с содержанием серы порядка 1000 ppm с минимальным воздействием на углеводородные компоненты модельного топлива - бензина риформинга. Для этого исследовали влияния температуры на окислительную конверсию ДБТ при использовании гидропероксида изопропилбензола в качестве инициатора, полученные результаты представлены на рис. 3.

Результаты опытов показывают, что при 50-70°С инициатор расходуется на окисление ДБТ без значительного вклада в генерирование активного кислорода. При комнатной температуре содержание активного кислорода соответствует количеству введенного инициатора, что свидетельствует об отсутствии протекания реакций окисления дибензотиофена и разложения исходного алкилгидропероксида. Повышение температуры процесса до 100°С приводит к росту генерации алкилгидропероксидов и незначительному увеличению конверсии ДБТ, что свидетельствует о том, что при температуре 100°С происходит значительное окисление углеводородных компонентов модельной смеси. Тем не менее, наилучший результат окислительной конверсии 71% достигается при температуре 100°С, выше которой проводить процесс нецелесообразно из-за возможного протекания побочных реакций окисления углеводородных компонентов смеси.

Для минимизации протекания побочных реакций и повышения селективности окисления сернистого субстрата, поддерживая температуру,



Рис. 3. Влияние температуры на степень удаления ДБТ в присутствии ГП ИПБ. Исходное содержание серы 1000 ррт в модельном топливе на основе ДБТ в бензине риформинга. Условия: 4 ч, 1 мас. % инициатора.

при которой происходит активная генерация алкилгидропероксидов, дальнейшее исследование проводили с уменьшенной дозировкой инициатора равной 0.1 мас. % и в присутствии катализаторов, в качестве которых использовали соединения различных переходных металлов (табл. 3). Выбор указанных катализаторов обусловлен следующими факторами: возможность координации атома серы на металлах (Mo, V, Ni, Mn), обладание маслорастворимыми свойствами (нафтенаты железа, кобальта), которое способствует минимизации межфазных ограничений, связанных с переносом активного кислорода от пероксокомплекса к суб-

Таблица 3. Влияние природы гетерогенного катализатора на степень обессеривания. Исходное содержание серы 1000 ррт в модельном топливе на основе ДБТ в бензине риформинга. Условия: 100°С, 4 ч, 0.1% инициатора – ГП ИПБ

Катализатор, в количестве 1 мас. %	Масс. доля акт. [О], %	Конверсия ДБТ, %
Без катализатора	0.11	31
Молибденовый ангидрид	0.02	51
Ацетилацетонат молибденила	0.02	37
Ацетилацетонат ванадила	0.05	24
Ацетат кобальта(II)	0.16	21
Ацетат марганца(II)	0.13	25
Ацетат никеля(II)	0.17	27
Нафтенат железа(II)	0.19	25
Нафтенат кобальта(II)	0.06	25
Стеарат меди(П)	0.05	23
MCM-41–CoMo	0.12	55
MCM-41–NH ₃ –CoMo	0.14	83

страту (в случае использования производных молибдена, ванадия и т.д.), способностью генерирования гидропероксидов из алкилароматических соединений (ацетаты кобальта, марганца, никеля, стеарат меди, ацетилацетонаты), а также способностью участвовать в переносе электронов для активации кислорода воздуха как окислителя за счет многофункционального активного центра (полиоксометаллаты типа Андерсона) [14, 16, 20–22].

В присутствии использованных катализаторов наибольшая конверсия ДБТ составляет 83%, достигнутая в присутствии полиоксометаллата типа Андерсона иммобилизованного на аминофункционализированной поверхности мезопористого силиката типа МСМ-41, а наибольшее количество образующихся алкилгидропероксидов наблюдается в присутствии ацетатов кобальта и никеля, нафтената железа. Приведенные данные (табл. 3) показывают, что коммерчески доступные катализаторы являются малоактивными в процессе окислительного обессеривания модельного топлива, исключение составляют соединения на основе молибдена (оксид и ацетилацетонат), позволяющие повысить окислительную конверсию ДБТ и селективность реакции окисления за счет координации атома серы на металлическом центре катализатора [23]. Из приведенных результатов можно выделить группы катализаторов, способные генерировать алкилгидропероксиды и катализаторы, разлагающие их. К генерирующим катализаторам относится нафтенат железа, ацетаты кобальта и никеля, о чем свидетельствует рост массовой доли активного кислорода в реакционной среде в их присутствии. К разлагающим катализаторам относятся ацетилацетонаты ванадила, нафтенат кобальта и стеарат меди, в результате действия, которых резко снижается количество алкилгидропероксидов, а степень удаления ДБТ остается на уровне холостой адсорбционной очистки (15% конверсия ДБТ при адсорбции без окисления). Катализатор на основе нафтената железа генерирует наибольшее количество гидропероксидов, равное 0.19%, но является неселективным катализатором в виду низкой степени удаления серы и образования значительного количества смолистых соединений в результате побочных реакций. Аналогичную низкую селективность показывают катализаторы на основе ацетатов кобальта и никеля, приводящие также к сильному осмолению реакционной смеси. Как видно из полученных данных наиболее интересными каталитическими системами являются нанесенные и иммобилизированные полиоксометаллаты типа Андерсона на мезопористых материалах типа МСМ-41, присутствие которых позволяет достигнуть 55 и 83% конверсии ДБТ, соответственно. Выбор МСМ-41 в качестве носителя для гетерогенизации полиоксометаллата обусловлен наличием высокоразвитой поверхности и диаметра пор, удовлетворяющих требования по диффузии конденсированных производных тиофена. Кроме этого, материал типа МСМ-41 имеет мезопористую структуру и эффективно применяется в реакциях окислительного обессеривания. Синтезированные гетерогенные катализаторы были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного анализа и методами адсорбции/десорбции азота.

На приведенных ИК-спектрах (рис. 4) можно отметить характерные полосы поглощения для материала типа MCM-41 при 1061 и 795 см⁻¹ соответствующие валентным ассиметричным и деформационным колебаниям связи Si-O-Si [15]. Для МСМ-41 также отмечены валентные колебания связи Si-O-H при 1248 и 978 см⁻¹, которые при последующей модификации мезопористого материла не наблюдаются. Полианион типа Андерсона имеет характеристические полосы поглощения в области 890–950 см⁻¹, связанные с колебаниями группы Мо=О и пик при 560 см⁻¹, отвечающий мостиковой связи Мо-О-Мо [11]. Наличие на ИК-спектрах (красная и синяя линии) данной серии пиков подтверждает успешное нанесение структуры полиоксометаллата на поверхности носителя. Кроме того, можно отметить появление полосы поглощения при 1635 см⁻¹, относящейся к деформационным связям четвертичного аммонийного катиона и свидетельствующей об иммобилизации полиоксометаллата типа Андерсона на аминофункционализированной поверхности МСМ-41.

Синтезированные катализаторы также были исследованы на содержание металлов методом элементного анализа (табл. 4) и определены структурные и текстурные характеристики методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рис. 5). Для исходного образца МСМ-41 на кривой изотермы N₂ наблюдается характерный резкий скачок в узком диапазоне относительных давлений



Рис. 4. ИК-спектры МСМ-41, нанесенного методом пропитки полиоксометаллата на МСМ-41 (обозн. МСМ-41–СоМо) и иммобилизированного полиоксометаллата на аминофункционализированной поверхности МСМ-41 (обозн. МСМ-41–NH₃–СоМо).

 $(P/P_0 = 0.4-0.9)$, что указывает на изотерму VI типа с выраженной петлей гистерезиса [24]. Изотермы нанесенного и иммобилизированного катализаторов имеют аналогичный тип кривой, что свидетельствует о сохранении мезопористой структуры синтезированных образцов после физической и химической прививки активного компонента на материал носителя. Экспериментальные параметры текстурных характеристик, рассчитаные методом БЭТ, представлены в табл. 4. Следует отметить, что снижение параметров (площадь поверхности по БЭТ и размер пор) для материала MCM-41-NH₃-СоМо связано с введением полиоксометаллата на внутренюю поверхность пор МСМ-41, в то время как для материала МСМ-41-СоМо, приготовленного путем нанесения активного компонента в результате физической адсорбции, обнаружен незначительный рост количества поглощенного азота, что предположительно может говорить о частич-



Рис. 5. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота катализаторов МСМ-41, МСМ-41–СоМо и МСМ-41–NH₃–СоМо.

ном разрыве мезопор в ходе синтеза катализатора. Кроме того, фактическое содержание металлов незначительно ниже экспериментально рассчитанного, что подтверждает полноту нанесения и иммобилизации полиоксометаллата типа Андерсона на материале типа MCM-41.

Для изучения зависимости количества активного кислорода и остаточного содержания серы в модельном топливе от времени окисление проводилось в присутствии синтезированных катализаторов MCM-41–CoMo и MCM-41–NH₃–CoMo в количестве 1 мас. % и 0.1% инициатора (рис. 6).

При сравнении полученных кинетических кривых видно, что степень удаления серы повышается с увеличением продолжительности окисления ДБТ, достигая 70% и 98% в присутствии МСМ-41–СоМо и МСМ-41–NH₃–СоМо через 6 ч, соответственно. Наблюдаемый рост содержания

Таблица 4. Свойства полученных катализаторов

Kanagupanan	Фактическое	содержание ме	еталла, мас. %	Поверхностные характеристики по адсорбции/десорбции азота			
катализатор	Si	Мо	Со	$S_{\rm БЭТ}$, м $^2/\Gamma$	объем пор, см ³ /г	размер пор, нм	
MCM-41	46±0.02	—	—	846	0.75	3.3	
MCM-41–CoMo	35±0.08	19±0.15	1.8±0.06	468	0.88	6	
MCM-41-NH ₃ -CoMo	26±0.11	21±0.16	1.6±0.06	630	0.66	3.4	



Рис. 6. Кинетика накопления активного кислорода и конверсия ДБТ в присутствии МСМ-41–CoMo (а) и МСМ-41– NH₃–CoMo (б). Исходное содержание серы 1000 ppm в модельном топливе на основе ДБТ в бензине риформинга. Условия: 100°С, 4 ч, 0.1 мас. % инициатора – ГП ИПБ, 1% масс. катализатора.

активного кислорода в реакционной системе постепенно повышается с увеличением времени реакции, что объясняется непрерывной генерацией гидропероксидов под действием потока кислорода в присутствии нанесенных полиоксометаллатов, участвующих также в процессе образования активных частиц [16]. Отметим, что содержание гидропероксидов в окисленном топливе по истечению 6 часов реакции несущественно различается, что указывает об одинаковой скорости генерации активных частиц в данных системах. Кроме того, при проведении реакции окисления в присутствии МСМ-41-NH₃-СоМо и МСМ-41-СоМо зафиксировано минимальное воздействие на углеводородные компоненты сырья в сравнении с коммерческими катализаторами, что может говорить о селективности процесса окисления ДБТ. Обнаружено, что катализатор, синтезированный путем химической прививки полиоксометаллата на поверхности мезопористого силиката типа МСМ-41 за счет образования ионной связи между материалом носителя и активным компонентом проявляет значительно более высокую каталитическую активность при одинаковом содержании полиоксометаллата как активного компонента, обусловленную более высокой удельной площадью поверхности и узким распределением пор по размерам, в соответствии с физико-химическими характеристиками.

Для проверки возможности повторного использования и стабильности синтезированных гетерогенных катализаторов приведены результаты влияния времени реакции на степень обессеривания в присутствии регенерированных катализаторов. Регенерацию катализаторов проводили путем их



Рис. 7. Зависимость степени обессеривания модельного топлива от времени реакции окисления в присутствии регенерированного МСМ-41–СоМо и МСМ-41–NH₃–СоМо. Исходное содержание серы 1000 ррт в модельном топливе на основе ДБТ в бензине риформинга. Условия: 100°С, 4 ч, 0.1 мас. % ГП ИПБ, 1 мас. % катализатора.

Таблица 5. Влияние природы сернистых соединений на конверсию субстрата при окислении модельного топлива. Исходное содержание серы 1000 ppm в модельном топливе сернистого соединения (дибензилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен и его производные) в бензине риформинга. Условия: 100°С, 4 ч, 0.1% инициатора – ГП ИПБ, 1% катализатора – МСМ-41–NH₃–СоМо

Субстрат	Массовая доля акт. [О], %	Степень удаления серы, %
Дибензилсульфид	0.11	98
Бензотиофен	0.17	43
Дибензотиофен	0.14	83
4,6-Диметилдибензотиофен	0.15	65

промывки раствором ацетона для удаления адсорбированных сульфонов и продуктов окисления с дальнейшей сушкой под вакуумом при 80°С в течение 6 ч (рис. 7).

Показано, что катализатор, полученный путем иммобилизации – MCM-41–NH₃–CoMo, сохраняет свою каталитическую активность при повторном его использовании в регенерированном виде с достижением 97% конверсии ДБТ за 6 ч, что практически совпадает с результатами окисления модельного топлива в присутствии свежеприготовленного катализатора. В то же время при повторном исрегенерированного пользовании катализатора, приготовленного в результате нанесения активного компонента полиоксометаллата путем пропитки по влагоемкости – МСМ-41-СоМо, не наблюдается первичной каталитической активности. Снижение каталитических свойств нанесенного катализатора может быть обусловлено вымыванием активного компонента в реакционную среду в ходе реакции окисления, а также при регенерации путем промывки ацетоном.

Для оценки окислительной способности различных сернистых соединений в присутствии катализатора MCM-41–NH₃–СоМо исследовали окисление бензина риформинга, в который в качестве сернистых субстратов вводили дибензилсульфид, бензотиофен, дибензотиофен и производные дибензотиофена, поддерживая в каждом случае содержание серы в количестве 1000 ppm (табл. 5).

Результаты окисления сераорганических соединений различной природы согласуются с литературными данными, согласно которым активность производных дибензотиофена обусловлена положением алкильных заместителей и связанных с ними стерических затруднений [25]. Активность бензотиофена в реакциях окисления существенно

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ниже, чем у дибензотиофена и обусловлена пониженной электронной плотностью на атоме серы [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование гидропероксида изопропилбензола в качестве инициатора позволяет генерировать активный кислород в реакционной смеси в количестве, достаточном для окисления серы в количестве 1000 ррт. Ввиду высокой стоимости алкилгидропероксидов целесообразным представляется комбинированный подход, сочетающий в себе использование пониженных дозировок инициатора (0.1 мас. %) и катализатора, что позволяет достигать высокой степени обессеривания бензина риформинга, содержащего модельные сераорганические субстраты. Среди исследованных катализаторов наиболее предпочтительными являются катализаторы на основе полиоксометаллатов типа Андерсона, нанесенные на модифицированную поверхность мезопористого силиката МСМ-41, в присутствии которого можно достичь до 98% удаления ДБТ за 6 ч. Оптимальными условиями для генерирования активного кислорода и окисления ДБТ являются температура 100°С, продолжительность процесса 4 ч при добавлении 0.1 мас. % инициатора и 1 мас. % катализатора на основе иммобилизированного полиоксометаллата типа Андерсона на аминофункционализированной поверхности МСМ-41.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Есева Екатерина Андреевна, аспирант, младший научный сотрудник, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7538-9012

Акопян Аргам Виликович, к.х.н, доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6386-0006 Синикова Наталья Александровна, к.х.н., научный сотрудник, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7196-0082

Анисимов Александр Владимирович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9272-2913

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90330\20.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петрухина Н.Н., Вострикова Ю.В. Некоторые аспекты превращений высокомолекулярных соединений нефтей в процессе окислительного обессеривания. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2013. С. 3.
- Акопян А.В., Федоров Р.А., Анисимов А.В., Есева Е.А., Караханов Э.А. Пероксидное окислительное обессеривание сырой нефти. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 152–156. https://doi.org/10.7868/S0028242117060193
- Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 4. С. 32–40.
- Рахманов Э.В., Акопян А.В., Тараканова А.В., Лесин С.В., Винокуров В.А., Глотов А.П., Мовсесян А.К., Анисимов А.В. Двухстадийное окислительное обессеривание нефтешламсодержащего сырья // Химическая технология. 2016. Т. 17. № 11. С. 31–35.
- 5. Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Анисимов А.В., Лысенко С.В., Маслова О.В., Степанов Н.А., Сенько О.В., Ефременко Е.Н. Окисление дибензотиофена с последующей биоконверсией образующегося сульфона // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 6. С. 242–250. https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-6-242-250
- Xiaoliang Ma, Anning Z., Chunshan S. A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption // Catalysis Today. 2007. V. 123. P. 276–284. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2007.02.036
- 7. Zhou X., Li J., Wang X., Jin K., Ma W. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine // Fuel Processing

Technology. 2009. V. 90. P. 317–323. https://doi. org/10.1016/j.fuproc.2008.09.002

- Rao T. V., Sain B., Kafola S., Nautiyal B.R., Sharma Y.K., Nanoti S. M., Garg M.O. Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/molecular oxygen oxidation system // Energy and Fuels. 2007. V. 21. P. 3420–3424. https://doi.org/10.1021/ef700245g
- 9. Murata S., Murata K., Kidena K., Nomura M. A Novel Oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes // Energy and Fuels. 2004. V. 18. P. 116–121. https://doi.org/10.1021/ef034001z
- Минаев Б.Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 11. С. 1059–1083.
- Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R. Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels // Catalysis Reviews-Science and Engineering. 2011. V. 53. № 3. P. 199–255. https://doi.org/10.1080/016149 40.2011.596426
- Guo W., Wang C., Lin P., Lu X. Oxidative desulfurization of diesel with TBHP/isobutyl aldehyde/air oxidation system // Appl. Energy. 2011. V. 88. P. 175–179. https:// doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.08.003
- Sundararaman R., Ma X., Song C. Oxidative Desulfurization of Jet and Diesel Fuels Using Hydroperoxide Generated in Situ by Catalytic Air Oxidation // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 5561–5568. https://doi. org/10.1021/ie901812r
- Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки // С.-Петербург: Химиздат. 2005. С. 912.
- Wang C., Liu Z., Gao R., Liu J., An S., Zhang R., Zhao J. Deep oxidative desulfurization of model fuel catalyzed by polyoxometalates anchored on amine-functionalized ceria doped MCM-41 under molecular oxygen // New J. Chem. 2020. https://doi.org/10.1039/C9NJ06271H
- Eseva E., Akopyan A., Schepina A., Anisimov A., Maximov A. Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts // Cat. Com. 2021. V. 149. P. 106256. https://doi. org/10.1016/j.catcom.2020.106256
- Khenkin A., Neumann R. Desulfurization of Hydrocarbons by electron transfer oxidative polymerization of heteroaromatic sulfides catalyzed by H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ polyoxometalate // ChemSusChem. 2011. V. 4. P. 346–348. https://doi.org/10.1002/ cssc.201000402
- Polikarpova P., Akopyan A., Shigapova A., Glotov A., Anisimov A., Karakhanov E. Oxidative desulfurization of fuels using heterogeneous catalysts based on MCM-41 //

Energy and Fuels. 2018. V. 32. № 10. P. 10898–10903. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02583.

- 19. Nomiya K., Takahashi T., Shirai T., Miwa M. Andersontype heteropolyanions of molybdenum(VI) and tungsten(VI) // Polyhedron. 1987. V. 6. № 2. P. 213–218. https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80791-3
- Safa M.A., Ma X. Oxidation kinetics of dibenzothiophenes using cumene hydroperoxide as an oxidant over MoO₃/Al₂O₃ catalyst // Fuel. 2016. V. 171. P. 238– 246. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.050
- Петкевич Т.С., Коваленко Н.А., Мицкевич Н.И. Окисление кумола в присутствии иминдиуксусных комплексов кобальта и марганца, закрепленных на силикагеле // Изв. АН БССР. 1986. № 5. С. 20–24.
- Недосенко А.В., Червинский К.А. Окисление изопропилбензола в присутствии смешанных катализаторов // Хим. пром-сть. 1971. № 7. С. 25–26.
- 23. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т.У., Акопян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин С.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П. Окислительное обессеривание дизельной

фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 49–51. https://doi.org/10.7868/ S0028242114010110

- 24. Li S., Gao R., Zhang R., Zhao J. Template method for a hybrid catalyst material POM@MOF-199 anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen // Fuel. 2016. V. 184. P. 18–27. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.132
- 25. Yang H., Zhang Q., Zhang J., Yang L., Ma Z., Wang Li, Li H., Bai L., Wei D., Wang W., Chen H. Cellulose nanocrystal shelled with poly(ionic liquid)/ polyoxometalate hybrid as efficient catalyst for aerobic oxidative desulfurization // Journal of Colloid and Interface Science. 2019. V. 554. P. 572–579. https://doi. org/10.1016/j.jcis.2019.07.036
- Shi Y., Liu G., Zhang B., Zhang X. Oxidation of refractory sulfur compounds with molecular oxygen over a Ce–Mo–O catalyst // Green Chem. 2016. V. 18. P. 5273–5279. https://doi.org/10.1039/C6GC01357K

УДК 547.593.211.542.973

КИНЕТИКА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ ФОРМОЙ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

© 2021 г. В. И. Ванчурин^{1,*}, О. Ю. Сальникова¹, О. И. Караченко²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия ² ОАО «Гродно Азот», Гродно, 230013 Беларусь *E-mail: vanchourin@mail.ru

> Поступила в редакцию 13 марта 2020 г. После доработки 25 февраля 2021 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

Исследованы свойства нанесенных промышленных медьсодержащих катализаторов H3-11 и МАК-К в реакции дегидрирования циклогексанола, отличающихся формами состояния активного компонента на кремнеземном носителе – физически связанная и химически закрепленная формы. В интервалах изменения температуры и объемной скорости (200–250°С, 0.5–2.0 ч⁻¹) получены данные о величинах конверсии и селективности катализаторов, а также изменении содержания состава побочных продуктов. Зависимости для обоих катализаторов демонстрируют схожий характер. При обработке кинетических данных использовано уравнение, предложенное ранее для медномагниевого катализатора смешанного типа. Установлено, что известное уравнение может быть использовано для описания кинетического эксперимента на исследованных катализаторах независимо от способа приготовления медьсодержащего катализатора и формы состояния нанесенного активного компонента. Рассчитаны макрокинетические характеристики при использовании промышленного состава реакционной смеси и зернения катализатора.

Ключевые слова: дегидрирование циклогексанола, нанесенные медьсодержащие катализаторы, побочные продукты, конверсия, селективность, выход циклогексанона, макрокинетические характеристики

DOI: 10.31857/S0028242121030096

Для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама используют, в основном, два типа низкотемпературных катализаторов, приготовленных: как методом смешения, так и нанесения активного компонента. К смешанным катализаторам можно отнести широко эксплуатируемый ранее медно-магниевый Си-Мд-катализатор [1]. В начале 2000-х гг. заменой ему становится смешанный Cu-Zn-Al-катализатор марки К-СО [2]. Существенными недостатками медных катализаторы смешаного типа является недостаточно высокая селективность, не превышающая 98%, что удорожает стоимость процесса и увеличивает нагрузку на систему разделения. В настоящее время на смену смешанным катализаторам приходят высокоселективные катализаторы нанесенного типа [3-7]. Так, Корпорация BASF поставляет в РФ катализатор марки H3-11, в котором по данным элементного анализа содержится (мас. %): CuO $- 20 \pm 0.6$; SiO₂ $- 76 \pm 0.7$; Na₂O $- 1.4 \pm 0.2$.

Из-за отсутствия новых мощностей и недостаточной изученности процесса дегидрирования на нанесенных катализаторах, эксплуатацию агрегатов ведут по нормативам смешанного медно-магниевого катализатора и на том же оборудовании.

В катализаторе H3-11 активный медный компонент располагается на пирогенном кремнеземном носителе с низкой поверхностной функциональностью. Вследствие возможных перегревов, возникающих в ходе нештатных ситуаций в период пуска, эксплуатации катализатора и выжигания коксовых отложений, слабое взаимодействие атомов металла с носителем позволяет им мигрировать с образованием более крупных устойчивых образований и потерей активности.

Альтернативой H3-11 является отечественный катализатор МАК-К (медьалюмокремнеземный) [4], содержащий, мас. %: CuO – 21 ± 0.7 ; Na₂O – 3.5 ± 0.2 ; SiO₂ – 54 ± 0.8 ; Al₂O₃ – 17 ± 0.4 . Технология МАК-К приводит к получению катализатора нанесенного типа с химически закрепленным активным компонентом. Этот факт установлен данными ряда физико-химических методов анализа: РФА, термогравиметрии, электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, петрографии. Иммобилизация активного компонента в поверхностном слое носителя аморфного кремнезема с образованием привитой фазы значительно увеличивает термостабильность катализатора.

Изучению свойств смешанных медных катализаторов и кинетики реакции дегидрирования циклогексанола посвящен ряд работ [8-12]. Напротив, для нанесенных медьсодержащих катализаторов в литературе недостаточно информации о влиянии природы активных центров, промоторов и носителей на селективность, активность и состав образующихся побочных соединений. Отсутствуют данные о макрокинетике процесса. Дефицит информации по импортному катализатору НЗ-11 можно объяснить, исходя из соображений сохранения коммерческой тайны. Что касается отечественного МАК-К, он находится на стадии опытно-промышленных испытаний. Недавно проведенные испытания в промышленном реакторе ООО ОХТ «Щекиноазот» показали его конкурентно способность по отношению к НЗ-11. Оба катализатора проявляют высокую активность при значениях селективности, превышающих показатели всех других марок.

Можно допустить, что катализаторы с одним и тем же активным компонентом, приготовленные разными методами, существенно различаются по свойствам. Прямой перенос физико-химических и кинетических закономерностей, характерных для катализаторов смешанного типа, на нанесенные катализаторы может оказаться некорректным. Появление на рынке эффективных медьсодержащих катализаторов нанесенного типа обусловливает необходимость подробного изучения особенностей их функционирования в процессе дегидрирования циклогексанола. Актуальным является также выяснение влияние формы состояния нанесенно-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

го активного компонента на носителе (физически сорбированный или химически закрепленный) на макрокинетические характеристики катализаторов в условиях промышленного дегидрирования циклогексанола.

Цель настоящей работы – исследование влияния режимных параметров процесса дегидрирования циклогексанола (объемной скорости, температуры) и текстуры нанесенных медьсодержащих катализаторов с различной формой состояния активного компонента на их свойства, состав и содержание побочных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследований – нанесенные катализаторы H3-11 и МАК-К с размерами частиц (таблеток) 5–3 мм. Измерение каталитических характеристик проводили в многоканальной установке проточного типа в области температур 200–250°С при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья в жидкой фазе 0.5–2.0 ч⁻¹. Для обогрева реактора использовали термоблок, изготовленный из алюминиевого бруска с нихромовой спиралью, подключенной к автоматической системе температурного регулирования. Отклонение в изотермичности по слою катализатора не превышала 2°С.

В качестве сырья в экспериментах брали сырой промышленный циклогексанол состава (мас. %): циклогексанол (анол) – 83.82; легкокипящие соединения + спирты (ЛК + СП) 0.40; циклогексанон (анон) –2.0; бутилциклогексиловый эфир (БЦГЭ) + амилциклогексан – 12.3; фенол – 0.29; тяжелокипящие соединения (ТК) – 1.19.

Продолжительность кинетических испытаний составляла не менее 64 ч, в том числе 10 ч на приработку катализатора. Перед началом испытаний образцы разогревали до 220°С в токе азота, после чего вводили водород с постепенным повышением концентрации его к азоту от 40 до 70 об. % при нагрузке по газу 40 ч⁻¹ в течение 20 ч. После восстановления отключали подачу водорода и начинали подачу сырья со скоростью (0.005 ± 0.001) дм³/ч в токе азота. За 2 ч поднимали температуру до 240°С, а расход сырья до 0.015 дм³/ч, после чего прекращали подачу азота в установку. В течение 8 ч подачу сырья и температуру доводили до рабочих значений.



Рис. 1. Изменение содержания побочных продуктов от температуры испытания ($w = 1 \ even{aligned} u^{-1}$).

Концентрации основных компонентов в сырье и катализате определяли хроматографическим метолом с использованием пламенно-ионизационного детектора. Разделение компонентов смеси производили на колонке длиной 3.0 м, заполненной хромосорбом W или хроматоном N-AW-DMCS, модифицированными полифенилметилсилоксаном-4 (ПФМС-4), с программированием температуры от 125 до 200°С со скоростью подъема 5 град/мин. Расчет вели по методу внутренней нормализации. Расход газа-носителя гелия составлял 3.0 ± 0.1 дм³/ч, расходы водорода и воздуха были одинаковые по 2.0 ± 0.1 дм³/ч. Объем вводимой пробы – $(1.0-2.0) \times 10^{-3}$ см³. В ходе анализов не было отмечено образования газообразных продуктов. Ошибка расчета материального баланса с использованием аппаратно-программного комплекса на базе хроматографа не превышает 2% (при ручном вводе пробы) и 1% – при использовании автодозатора.

Активность катализатора *А* (%) рассчитывали как общую конверсию циклогексанола:

$$A = \frac{(c_1 - c_2)}{c_1} \times 100,$$
 (1)

селективность S (%) определяли как отношение превращенного циклогексанола в циклогексанон к общему количеству превращенного циклогексанола:

$$S = \frac{(c_3 - c_4)}{c_1 - c_2} \times 100,$$
 (2)

где c_1 , c_2 – концентрации циклогексанола в сырье и катализате соответственно, c_3 , c_4 – концентрация циклогексанона в катализате и сырье соответственно, мас. %. Выход циклогексанона (*x*) рассчитывали как произведение конверсии на селективность.

Изучение элементного состава катализаторов рентгенофлуоресцентного проводили методом микроанализа с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA Energy фирмы «Oxford Instruments», установленном на растровом электронном микроскопе JSM-6 ×10 фирмы «JEOL Ltd». Удельную поверхность и распределение объемов пор по размерам измеряли на газовом адсорбционном анализаторе ASAP 2020 V3.04 Н фирмы Micromeritics. Перед измерением изотерм адсорбции азота проводили дегазацию образцов при 200°С и остаточном давлении 10⁻³ мм рт. ст. в течение 4 ч. Для получения кинетических характеристик катализаторов использовали интегральный метод анализа экспериментальных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование состава побочных продуктов. Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон представляет собой сложную схему превращений, включающую ряд последовательных и параллельных реакций с образованием побочных продуктов. Побочные продукты могут влиять не только на текстурные свойства катализатора, вызывая коксообразование или блокировку активной поверхности, но и на кинетические параметры целевой реакции. Изменение содержания побочных продуктов в зависимости от температуры и объемной скорости подачи сырья для катализаторов МАК-К и НЗ-11 можно наблюдать на рис. 1 и 2. Так, из рис. 1 видно, что содержание тяжелокипящих соединений (ТК) в катализате для обоих катализаторов показывает небольшой прирост от 1.19 мас. % при 210°С до (1.30-1.34) мас. % при 250°С.

Содержание БЦГЭ и фенола в катализате также практически не изменяется. По ЛК+СП обе зависи-

мости имеют пологий характер и практически совпадают для образцов H3-11 и MAK-K, при этом заметного изменения их концентраций по сравнению с содержанием в сырье не происходит. В целом, приведенные зависимости демонстрируют схожий характер при отсутствии каких-либо значительных отклонений в составе побочных продуктов.

Подобные закономерности изменения содержания побочных продуктов для обоих катализаторов проявляются также при варьировании объемной скорости пропускания реакционной смеси (рис. 2). Общим для МАК-К и НЗ-11 является тенденция к снижению до одинакового уровня содержания всех побочных продуктов с увеличением объемной скорости от 0.5 до 2 ч⁻¹. Для МАК-К при малых объемных скоростях обнаружена более высокая концентрация фенола в катализате. Его концентрация возрастает от 0.28 мас. % при скорости 2 ч⁻¹ до 0.69 мас. % при 0.5 ч⁻¹, в то время как для H3-11 при том же содержании фенола при скорости 2 ч⁻¹ этот рост оказался меньше на 0.2 мас. %. Согласно схеме превращения [6] образование фенола может протекать в реакции диспропорционирования циклогексанона (последовательная схема), или при дегидрировании циклогексанола (параллельная схема). Для смешанного Си-Мд-катализатора характерно образование фенола в параллельной схеме превращения циклогексанола. На наш взгляд, небольшое превышение содержания фенола в катализате для МАК-К при низких объемных скоростях и высоких температурах можно объяснить особенностями его текстурных характеристик.



Рис. 2. Изменение содержания побочных продуктов от объемной скорости подачи сырья ($T = 250^{\circ}$ C).

На рис. 3 приведены кривые распределение пор по размерам для обоих катализаторов.

Доля пор с эффективным диаметром 3–4 нм в МАК-К значительна и составляет около 10% от общего объема пор, равного 0.58 см³/г. Катализатор НЗ-11 имеет более крупные поры, их преобладаю-



Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения пор по диаметрам катализаторов МАК-К (1) и НЗ-11 (2).

щий размер около 25 нм, доля которых составляет до $\approx 30\%$ от общего объема пор, равного 0.32 см³/г. На поры диаметром 3-4 нм приходится не более 2% от общего объема пор. При этом удельная поверхность МАК-К доходит до 300 м²/г и более, что примерно в 3-4 раза больше, чем у НЗ-11 (80-100 м²/г). Наличие большого числа мелких пор при низких объемных скоростях может быть причиной задержки полезного продукта в зерне катализатора при протекании сложной реакции дегидрирования циклогексанола. В условиях появления внутридиффузионных затруднений возникает риск нецеленаправленного последовательного превращения циклогексанона и снижения селективности. С увеличением объемной скорости парогазовой смеси или уменьшением времени контакта, значения концентраций фенола в катализате для обоих катализаторов сближаются и при скорости более 1.5 ч⁻¹ они нивелируются. Приведенные на рис. 2 зависимости показывают, что оба катализатора предпочтительно использовать в агрегатах повышенной мощности при высоких объемных скоростях.

Кинетические исследования. Согласно [12] кинетическая модель реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на смешанном Cu–Mg-катализаторе имеет вид:

$$W = k \frac{p_1}{(p_1 + Kp_2)^{0.6}} \left[1 - \frac{p_2 p_3}{K_p p_1} \right],$$
 (3)

где k – константа скорости; p_1 , p_2 и p_3 – парциальные давления циклогексанола, циклогексанона и водорода соответственно; K_p – константа равновесия, определяемая из уравнения:

$$\lg K_p = 6.4338 - \frac{3427.05}{T},\tag{4}$$

где K – некоторая константа, равная $3.4 \times 10^3 \cdot e^{-(8100/RT)}$.

Следует отметить, что в указанной работе приведены результаты экспериментов на мелком зерне катализатора в кинетической области при атмосферном давлении, с использованием модельных составов смеси и при концентрациях компонентов, значительно отличающихся от тех, которые имеют место в промышленном реакторе. Например, парциальное давление циклогексанола варьировали в пределах 30–200 мм рт. ст., или 0.04–0.26 атм, в то время как в промышленных условиях оно может быть значительно выше.

Метод приготовления катализатора, форма состояния активного компонента и состав реакционной среды могут определенным образом влиять на кинетику процесса и ее механизм. Представляется целесообразным выяснить валидность применения известного кинетического уравнения для нанесенных медьсодержащих катализаторов при переработке парогазовой смеси промышленного состава в условиях, реализуемых в промышленном реакторе. Используя полученные данные по выходу циклогексанона, можно рассчитать константу скорости реакции. Выразив парциальные давления компонентов через показатель выхода циклогексанона (*x*), уравнение (1) преобразуется к виду:

$$\frac{dx}{d\tau} = k \frac{(1-x)}{\left[p_{10}(1-x) + K(p_{10}x + p_{20})\right]^{0.6}} \left[1 - \frac{(p_{10}x + p_{20})}{Kp_{10}(1-x)}\right], (5)$$

где p_{10} , p_{20} начальные парциальные давления циклогексанола и циклогексанона соответственно, т время контакта.

Из уравнения (4) определяют константу скорости реакции:

$$k = \frac{1}{\tau} \int_{0}^{x} \frac{dx}{\left[p_{10}(1-x) + K(p_{10}x + p_{20})\right]^{0.6}} \left[\frac{K_p p_{10}(1-x) - (p_{10}x + p_{20})p_{10}x}{K_p p_{10}(1-x)}\right]}.$$
(6)

Катализатор МАК-К. Показатели селективности, конверсии и выхода циклогексанона для катализатора МАК-К в реакции дегидрирования цикогексанола, рассчитаные при температуре 200–250°С и

объемной скорости 1-2 ч⁻¹ представлены в табл. 1.

Из приведенных данных рассчитаны константы скорости по уравнению (5), значения которых отражены в табл. 2.

КИНЕТИКА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

<i>T</i> , °C	Объемная скорость w , ч ^{-1}	1.0	1.5	2.0
250	Селективность	0.982	0.991	0.992
	Конверсия	0.612	0.436	0.334
	Выход циклогексанона	0.601	0.432	0.331
240	Селективность	0.982	0.991	0.992
	Конверсия	0.512	0.394	0.304
	Выход циклогексанона	0.503	0.390	0.302
230	Селективность	0.990	0.992	0.994
	Конверсия	0.447	0.324	0.241
	Выход циклогексанона	0.443	0.321	0.240
220	Селективность	0.991	0.992	0.992
	Конверсия	0.374	0.275	0.203
	Выход циклогексанона	0.371	0.273	0.201
210	Селективность	0.990	0.991	0.994
	Конверсия	0.233	0.154	0.104
	Выход циклогексанона	0.231	0.153	0.103
200	Селективность	0.986	0.990	0.994
	Конверсия	0.143	0.089	0.060
	Выхол шиклогексанона	0.141	0.088	0.060

Таблица 1. Результаты испытаний катализатора МАК-К

Таблица 2. Значения констант скорости реакции на катализаторе МАК-К

<i>T</i> , °C	Объемная скорость <i>w</i> , ч ⁻¹			C
	1.0	1.5	2.0	Среднее значения, ч т ат
250	1.14	1.07	1.09	1.10
240	0.82	0.86	0.89	0.86
230	0.56	0.61	0.63	0.60
220	0.48	0.45	0.47	0.47
210	0.20	0.23	0.26	0.23
200	0.13	0.14	0.13	0.13

Значения констант при различных объемных скоростях и постоянной температуре оказались близкими, что может свидетельствовать об адекватности кинетического уравнения экспериментальным данным, полученным на нанесенном медьсодержащем катализаторе с химически закрепленным активным компонентом.

Рассчитанные значения энергий активации в кинетической и внутридиффузионной области оказались равными 108300 Дж/моль и 54900 Дж/моль соответственно.

Катализатор H3-11. Аналогичным образом, в тех же условиях испытания, что и для катализатора МАК-К, получены данные о свойствах катализатора H3-11, которые сведены в табл. 3. Небольшое различие в значениях *k* для обоих катализаторов наблюдается в области средних температур испытания и не превышает 10%. Найденные значения энергии активации для катализатора H3-11 слабо отличаются от значений, полученных для MAK-K, и составили 106200 и 56600 Дж/моль в кинетической и внутридиффузионной области соответственно.

Значения констант скорости, рассчитанные по уравнению (5) сведены в табл. 4.

Как и для МАК-К значения констант скорости при различных объемных скоростях и постоянных температурах достаточно близки, т.е. известное кинетическое уравнение также применимо для расчета кинетических данных в случае нанесенного

385

<i>T</i> , °C	Объемная скорость <i>w</i> , ч ⁻¹	1.0	1.5	2.0
250	Селективность	0.983	0.991	0.993
	Конверсия	0.590	0.431	0.329
	Выход циклогексанона	0.580	0.427	0.327
240	Селективность	0.988	0.990	0.992
	Конверсия	0.517	0.389	0.302
	Выход циклогексанона	0.511	0.385	0.300
230	Селективность	0.990	0.992	0.992
	Конверсия	0.441	0.313	0.236
	Выход циклогексанона	0.437	0.311	0.234
220	Селективность	0.991	0.992	0.991
	Конверсия	0.368	0.271	0.200
	Выход циклогексанона	0.365	0.269	0.198
210	Селективность	0.990	0.991	0.991
	Конверсия	0.235	0.153	0.106
	Выход циклогексанона	0.233	0.152	0.105
200	Селективность	0.991	0.992	0.993
	Конверсия	0.142	0.089	0.060
	Выход циклогексанона	0.141	0.088	0.060

Таблица 3. Результаты испытаний катализатора НЗ-11

Таблица 4. Значения констант скорости реакции на катализаторе НЗ-11

<i>T</i> , °C	Объемная скорость w , ч ⁻¹			-1 06
	1.0	1.5	2.0	Среднее значения к, ч т ат
250	1.09	1.06	1.07	1.07
240	0.81	0.84	0.84	0.83
230	0.54	0.56	0.52	0.54
220	0.41	0.43	0.43	0.42
210	0.20	0.20	0.23	0.21
200	0.12	0.14	0.11	0.12

медьсодержащего катализатора с физически связанным активным компонентом.

Для обоих типов катализаторов влияние внутридиффузионных затруднений начинает проявляться при температуре 215–220°С, при температуре 230°С для МАК-К и НЗ-11 степень использования внутренней поверхности зерна катализатора снижется до 77 и 88% соответственно. Наиболее сильное внутридиффузионное торможение процесса дегидрирования циклогексанола достигается при температуре 250°С, когда используется менее половины объема зерна катализатора.

Очевидно, что для эффективной работы слоя медьсодержащего нанесенного катализатора целесообразно его использовать в форме зерен с развитой внешней поверхностью, например в виде полых цилиндров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены сравнительные характеристики нанесенных медьсодержащих катализаторов для процесса дегидрирования циклогексанола, отличающихся формой состояния нанесенного активного компонента: физически связанная для H3-11 и химически закрепленная для MAK-K.

Получены данные о влиянии температуры и объемной скорости пропускания реакционной смеси на образование побочных продуктов. Зависимости демонстрируют схожий характер. Установлено, что кинетическая модель, разработанная для медьсодержащих катализаторов смешанного типа, с высокой точностью может быть использована для описания макрокинетического эксперимента на нанесенных медьсодержащих катализаторах независимо от формы состояния активного компонента.

Рассчитаны кинетические характеристики катализаторов H3-11 и МАК-К в условиях, реализуемым в промышленности, которые могут быть использованы для проектирования новых реакторов дегидрирования циклогексанола.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ванчурин Виктор Илларионович, ORCID: http:// orcid.org/0000-0001-6909-2837

Сальникова Ольга Юрьевна, ORCID: http://orcid. org/0000-0001-8589-4928

Караченко Ольга Ивановна, ORCID: http://orcid. org/0000-0002-5914-9462

БЛАГОДАРНОСТИ

Измерения проводили в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева и в ЦЗЛ ОАО «Гродно Азот».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г., Ильин А.П., Кочетков С.П. Механохимический синтез медьсодержащих катализаторов // В сб.: Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова. Иваново: ИГХТУ. 2008. С. 43–63.
- Козлов И.Л., Калинченко Ф.В., Калиневич А.Ю., Данилова Л.Г. Способ получения катализатора конверсии оксида углерода водяным паром // Патент РФ № 2157279. Б.И. 2000. № 28.
- Хайнеке Д., Майсснер Р., Хессе М., Геркен Х. Способ получения окисных катализаторов, содержащих медь со степенью окисления более нуля // Патент РФ № 2218987. Б.И. 2003. № 35.
- 4. Vanchurin V.I., Karachenko O.I., Petrov A.Yu., Tarakanovskii I.V., Dzhumamukhamedov D.Sh., Pavlov Yu.L.,

Dulnev A.V. Characterization and testing of coppercontaining catalysts in dehydrogenation of cyclohexanol into cyclohexanone // Catalysis in Industry. 2019. V. 11. № 1. P. 74–79. https://doi.org/10.1134/ S2070050419010100

- Soumini Ch., Sugunan S., Haridas S. Copper oxide modified SBA-15 for the selective vapour phase dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // J. of Porous Materials. 2018. № 26. P. 631–640. https:// doi.org/10.1007/s10934-018-0658-4
- Nagaiah P., Pramod Ch.V., Rao M.V., Raju B.D. Product selectivity as a function of ZrO₂ phase in Cu/ZrO₂ catalysts in the conversion of cyclohexanol // Catalysis Letters. 2019. P. 878–885. https://doi.org/10.1007/ s10562-018-2473-6
- Mageeda A.K., Radiah A.B., Salmiaton A., Izhar Sh., Razak M.A., Ayodele B.V. Nitrogen doped graphenesupported trimetallicT CuNiRu nanoparticles catalyst for catalytic dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // J. of King Saud University Science. 2018. № 44. P. 7619–7639. https://doi.org/10.1016/j. jksus. 2018.08.007
- Fridman V.Z., Davydov A.A., Titievsky K. Dehydrogenation of cyclohexanol on copper-containing catalysts II. The pathways of the cyclohexanol dehydrogenation reaction tocyclohexanone on copper-active sites in oxidation state Cu⁰ and Cu⁺ // J. of Catalysis. 2004. № 222. P. 545–557. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2003.12.016
- 9. Фридман В.З., Бедина Л.Н., Петров И.Я. Дегидрирование циклогексанола на катализаторах // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 1. С. 48–51.
- Guoyi Bay, Hailong Wang, Huisen Ning, Fei He, Guofeng Chan Effects of the preparation method and calcination temperature on Cu-Cr-Mg-Al catalysts for the dehydrogenation of cyclohexanol // React. Kinet. Catal. Lett. 2009. № 98. P. 341-348. https://doi. org/10.1007/s11144-009-0082-5
- Nagaraja B.M., Kumar V.S., Shashikala V., Padmasri A.H., Reddy S.S., Raju B.D., Rama Rao K.S. Effect of method of preparation of copper – magnesium oxide catalyst on the dehydrogenation of cyclohexanol // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. № 223. P. 330–345. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.11.046
- Rovskii V.A., Medvedeva O.N., Bel'skaya R.I., Kiperman S.L.The kinetics of the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone on a modified coppermagnesium catalyst // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1981. V. 30. P. 306–368. https://doi.org/10.1007/ BF00949575

УДК 544.478.13

ГИДРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА НА Pd–Zn/СИБУНИТ-КАТАЛИЗАТОРЕ: ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2021 г. Д. В. Глыздова^{1,*}, Т. Н. Афонасенко¹, В. Л. Темерев¹, Д. А. Шляпин¹

¹ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, 644040 Россия *E-mail: omsk-glyzdova@mail.ru

> Поступила в редакцию 26 января 2021 г. После доработки 23 марта 2021 г. Принята к публикации 12 апреля 2021 г.

Изучено влияние присутствия растворителя N-метил-2-пирролидона (NMP) на свойства катализатора Pd–Zn/сибунит в реакции гидрирования газовой смеси, обогащенной ацетиленом и водородом. Установлено, что в среде NMP за счет избирательной растворимости алкенов и алкинов, а также действия биметаллических Pd–Zn-центров происходит эффективное подавление превращений образующегося C_2H_4 так, что селективность по этилену достигает 85% при конверсии ацетилена > 90%. Действие этих факторов нивелирует модифицирующее влияние монооксида углерода на селективность образования этилена. Установлено, что в условиях жидкофазной реакции катализатор Pd–Zn/сибунит демонстрирует устойчивость каталитических свойств с выходом этилена 77%.

Ключевые слова: селективное гидрирование ацетилена, гидрирование, биметаллические катализаторы, Pd–Zn, углеродный носитель сибунит, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0028242121030102

Переработка природного и попутного нефтяных газов в более ценные углеводороды (УВ) является важной научно-технической задачей, решаемой в настоящее время через получение синтез-газа паровой конверсией метана с последующим его превращением в жидкие УВ [1], метанол или диметиловый эфир [2]. Однако развиваются и альтернативные способы переработки, например, процесс углекислотной конверсии метана [3], опытная технология GTL («gas-to-liquid» – газ в жидкость) по превращению природного газа в компоненты моторных топлив [4]. Последняя была предложена фирмой Synfuels Int. Inc. и включает стадии высокотемпературного окислительного пиролиза природного газа с получением ацетилена, стадию абсорбции С2Н2 растворителем, селективное жидкофазное каталитическое гидрирование ацетилена до этилена и олигомеризацию этилена с получением углеводородов С6-С11 - компонентов моторных топлив. Жидкофазное гидрирование ацетилена в этилен выступает ключевой стадией описанной технологии и должно протекать с высокой селективностью по алкену.

Катализаторы жидкофазного гидрирования ацетилена представлены в патентной литературе [5, 6]. Как правило, в качестве активного компонента в них используют палладий, нанесенный на различные носители. Для увеличения селективности по целевому продукту и предотвращения быстрой дезактивации палладий модифицируют соединениями серебра [7], золота [8], цинка [9] и др. Такие биметаллические системы отличаются более высокой селективностью по этилену и устойчивостью к дезактивации [10], что связано с формированием совместных биметаллических фаз и, соответственно, проявлением геометрической («разбавление» модификатором соседних атомов палладия) и электронной (изменение электронного состояния палладия) составляющих взаимодействия палладия и элемента-модификатора [11, 12].

Стоит отметить, что в настоящее время также известны работы по гидрированию концентрированных ацетиленсодержащих газовых смесей в газофазном режиме [13–16]. Очевидно, аппаратурное оформление газофазного процесса проще, чем жидкофазного и экономически более целесообразно. Поэтому существует необходимость сопоставления показателей селективности образования целевого продукта, достигаемых при гидрировании ацетилена в газофазном режиме и в присутствии растворителя. В работе Hou R. и соавторов [16] на примере Pd/LSA-SiO₂ (LSA (low surface area silica) – оксид кремния с низкой удельной поверхностью < 1 м²/г) было показано, что гидрирование ацетилена в среде селективного растворителя N-метил-2-пирролидона (NMP) позволяет значительно увеличить селекитивность по этилену за счет высокой разницы в растворимости алкина и алкена. Вместе с тем, в литературе отсутствуют сведения о том, как растворитель влияет на свойства биметалличсеких систем.

Помимо модифицирования палладия вторым металлом, для увеличения селективности реакции по алкену часто применяют прием по введению в реакционную среду добавки монооксида углерода [12, 14, 17–19]. СО работает как каталитический яд: молекулы СО отравляют центры адсорбции этилена и, тем самым, предотвращают его дальнейшие превращения. Однако при этом значительно подавляется активность катализатора за счет вытеснения части молекул алкина с поверхности и замещения их на СО. Стоит отметить, что влияние добавки СО на свойства модифицированных палладиевых катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена в среде NMP также не было подробно разобрано ранее.

Таким образом, цель данной работы состояла в изучении влияния присутствия растворителя (NMP) и добавки монооксида углерода на каталитические свойства биметалличсеких Pd–Zn-катализаторов, нанесенных на углеродный материал сибунит, в реакции гидрирования газовой смеси, обогащенной ацетиленом и водородом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя катализаторов использовали синтетический пористый углеродный материал сибунит с удельной поверхностью 336 м²/г (опытное производство ЦНХТ ИК СО РАН). Гранулы сибунита тщательно промывали дистиллированной водой, сушили, фракционировали (размер гранул 0.07–0.09 мм) и обрабатывали 5%-ным раствором

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

HNO₃ для закрепления на поверхности носителя кислородсодержащих групп, являющихся центрами хемосорбции предшественников металлов [20]. Катализаторы получали методом пропитки по влагоемкости. В случае Pd-Zn/сибунита пропиточный раствор содержал нитраты палладия и цинка, а в случае Pd/сибунита – нитрат палладия. Образцы высушивали на водяной бане до воздушно-сухого состояния при постоянном перемешивании, после чего подвергали дополнительной термообработке в сушильном шкафу при 120°С в течение 3 ч. Для перевода металлов в восстановленное состояние катализаторы обрабатывали в токе Н₂ (60 мл/мин) при 500°С в течение 5 ч. Содержание палладия в катализаторах составляло 0.5 мас. %, а цинка 0.31 мас. %, что соответствует мольному соотношению Pd:Zn = 1:1. Готовые образцы хранили в эксикаторе в атмосфере гелия, чтобы исключить их контакт с воздухом.

Каталитические испытания в реакции гидрирования ацетилена в этилен проводили в проточном режиме при атмосферном давлении в интервале температур от 25 до 95°С. Реакционнная газовая смесь содержала 4.00 об. % ацетилена и 96.00 об. % водорода и подавалась в реактор с объемной скоростью 100 мл/мин. Газофазное гидрирование проводили в стеклянном реакторе проточного типа диаметром 1 см. Навеску катализатора смешивали с инертным разбавителем (кварц, фракция 0.07-0.09 мм) для формирования слоя объемом 1 см³. Жидкофазное гидрирование проводили во встряхиваемом (частота качаний 7-8 с⁻¹) безградиентном проточном термостатируемом реакторе [21], в который помещали навеску катализатора и приливали растворитель NMP (8.0 мл), обладающий высокой емкостью по ацетилену [16]. В некоторых экспериментах в реакционную смесь добавляли монооксид углерода в количестве от 0.125 до 1.75 об. %.

Состав смеси продуктов реакции определяли с помощью хроматографа «Хромос ГХ-1000», снабженного капиллярной колонкой (25 м × 0.32 мм; T =60°С, неподвижная фаза – SiO₂) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. Периодичность отбора пробы составляла 35 мин. Степень превращения ацетилена [$X(C_2H_2)$, %], селективности образования этилена [$S(C_2H_4)$, %] и побочных продуктов – этана



Рис. 1. Каталитические свойства образцов Рd/сибунит и Pd–Zn/сибунит в реакции газофазного гидрирования ацетилена: (а) конверсия ацетилена, (б) селективность образования продуктов реакции ($m_{\text{кат}} = 10.0$ мг; состав газовой смеси: 4.00 об. % C₂H₂ и 96.00 об. % H₂).

 $[S(C_2H_6), \%]$ и олигомеров $[S(C_{4+}), \%]$ рассчитывали методом внутренней нормализации по площадям соответствующих пиков на хроматограмме [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состояние активного компонента нанесенных катализаторов Pd/сибунит и Pd-Zn/сибунит было исследовано ранее [22]. Согласно полученным результатам, активный компонент монометаллического образца представлен сферическими частицами металла со средним диаметром 7.2 нм, равномерно распределенными по поверхности носителя. Биметаллический катализатор Pd-Zn/сибунит характеризуется присутствием более дисперсных и однородных по размерам частиц. Максимум гистограммы распределения частиц по размерам соответствует 4-5 нм, а средний диаметр составляет 4.8 нм. При этом наряду с частицами монометаллического палладия и окисленного цинка образец содержит интерметаллические частицы тетрагональной структуры, близкие по составу к PdZn.

Каталитические свойства в реакции газофазного гидрирования ацетилена

Свойства катализаторов оценивали в реакции газофазного гидрирования ацетилена в темпера-

турном интервале 25-95°С. Кривые превращения ацетилена приведены на рис. 1а. Как видно, увеличение температуры реакции от 25 до 45°С приводит к увеличению конверсии ацетилена на Рd/сибунит от 29 до 93%. При 55°С превращение ацетилена превышает 99%. Биметаллический катализатор несколько менее активен: при 45°С конверсия ацетилена составляет 83%, а полное превращение достигается при $T \ge 65^{\circ}$ С. Меньшая активность катализатора Pd-Zn/сибунит может обуславливаться действием менее активных биметаллических центров. Согласно [9, 23] атомы палладия на поверхности интерметаллических частиц Pd-Zn преимущественно находятся в окружении атомов цинка, который не активен в гидрировании. Геометрическое разбавление атомов палладия цинком и донирование электронной плотности от цинка на палладий приводят к снижению активности катализатора. Вместе с тем, большая дисперсность активного компонента в биметаллическом образце нивелирует эффект резкого снижения активности, в связи с чем наблюдаемые отличия не так значительны.

В процессе гидрирования ацетилена возможно образование ряда продуктов. Наряду с гидрированием тройной связи в молекуле C₂H₂ до двойной с образованием целевого этилена, как правило, имеют место побочные реакции образования этана и олигомеров ацетилена. Этан получается, как путем исчерпывающего гидрирования ацетилена, так и путем гидрирования образующегося этилена. Олигомеры ацетилена (бутан и бутены) образуются по реакции гидроолигомеризации ацетилена [24]. На рис. 1б показаны зависимости селективности по продуктам реакции от конверсии ацетилена. В диапазоне конверсий ацетилена от ~ 30 до 80% преобладающим продуктом реакции является этилен как для Pd/сибунит [$S(C_2H_4)$, = 65%], так и для $Pd-Zn/сибунит [S(C_2H_4), = 74\%], однако, селектив$ ность образования этилена на катализаторе Pd-Zn/ сибунит превышает соответствующий параметр, достигаемый на монометаллическом аналоге на ~12 отн. %. Большая селективность образования этилена на Pd-Zn/сибунит обусловлена более эффективным подавлением побочных реакций на биметаллических активных центрах. Согласно литературным данным [9], для биметаллических Pd-Zn-центров снижается прочность адсорбции непредельных соединений. При этом подавление реакции полного гидрирования обуславливается увеличением соотношения констант адсорбции ацетилена и образующегося в ходе гидрирования этилена. С одной стороны, это приводит к снижению активности Pd-Zn/сибунит по сравнению с Pd/сибунитом, но, с другой стороны, повышается вероятность десорбции алкена, что минимизирует возможность его дальнейших превращений.

При высоких конверсиях ацетилена (более ~ 80%) селективность по этилену значительно снижается как для Pd- [$S(C_2H_4)$, = 19%, $T = 95^{\circ}C$], так и для Pd–Zn-катализаторов [$S(C_2H_4)$, = 55%, T =95°C] за счет резкого увеличения количества образующегося этана. Такая зависимость является вполне типичной для процесса гидрирования ацетилена и объясняется следующим:

– при низких конверсиях ацетилен блокирует поверхность палладия, препятствуя гидрированию образующегося этилена. В этом случае преимущественно протекает целевая реакция превращения ацетилена в этилен ($C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$) и наблюдается высокая селективность;

– при высоких конверсиях ацетилена концентрация последнего вблизи поверхности катализатора снижается и появляется возможность адсорбции образующегося этилена, который, взаимодействуя с водородом, превращается в этан по реакции: $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ [25].

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Каталитические свойства в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена

Известно, что гидрирование газовых смесей, обогащенных ацетиленом и водородом, целесообразно проводить в среде растворителя. Во-первых, растворитель обеспечивает безопасность проведения сильно экзотермического процесса гидрирования ацетилена ($\Delta H_{298} = -174.5$ кДж/моль) и обеспечивает эффективный отвод тепла от катализатора, предотвращая возникновение локальных перегревов. Во-вторых, в литературе имеются сведения, что растворитель может дополнительно влиять на селективность процесса за счет большой разницы в растворимости ацетилена, этилена и водорода [5, 6, 16, 21, 26].

Образцы Pd/сибунит и Pd-Zn/сибунит проявили меньшую активность в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена по сравнению с газофазным процессом, поэтому для проведения каталитических испытаний были использованы большие навески образцов. Различия в активности могут обуславливаться разным содержанием ацетилена в реакционной среде. Если в газофазной реакции состав смеси соответствует заданному (4.00 об. % C₂H₂ и 96.00 об. % H₂), то в жидкофазном процессе растворитель избирательно концентрирует ацетилен [27] так, что его концентрация во много раз превышает концентрацию водорода. Торможение реакции жидкофазного гидрирования может происходить как за счет недостатка гидрирующего агента в зоне реакции, так и за счет блокирования активных центров избытком ацетилена.

каталитических испытаний Результаты Pd/сибунит и Pd–Zn/сибунит в среде растворителя NMP показаны на рис. 2. Кривая превращения биметаллического катализатора смещается в область меньших температур относительно Pd/сибунит: 50%-ное превращение ацетилена достигается при 35°С на Pd-Zn/сибунит и при 42°С на Pd/сибунит, что свидетельствует о более высокой активности биметаллической системы (рис. 2а). Можно предположить, что углеводородные отложения, формирующиеся на поверхности Pd-Zn-катализатора в процессе реакции, более эффективно удаляются в среде растворителя, что обуславливает наблюдаемое увеличение характеристик активности [28].



Рис. 2. Каталитические свойства образцов Pd/сибунит и Pd–Zn/сибунит в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в среде NMP: (а) конверсия ацетилена, (б) селективность образования продуктов реакции ($m_{\text{кат}} = 20.0$ мг; состав газовой смеси: 4.00 об. % C₂H₂ и 96.00 об. % H₂).

Зависимости селективности по этилену от конверсии ацетилена для Pd/сибунит и Pd–Zn/сибунит до X(C₂H₂) ~ 80% в жидкофазной реакции (рис. 2б) подобны зависимостям, полученным в газофазном режиме. Селективность образования этилена на Pd–Zn/сибунит составляет ~ 74%, что на ~ 11 отн. % превышает избирательность действия монометаллического катализатора. При этом в среде растворителя (по сравнению с газофазной реакцией) как для Pd-, так и для Pd-Zn-образцов, зафиксировано двукратное сокращение количества этана и увеличение доли продуктов гидроолигомеризации C₂H₂ на ~ 27 отн. %. В первую очередь, это связано с высокой концентрацией ацетилена, растворенного в NMP [16, 27] и, соответственно, с высокой степенью покрытия поверхности катализатора его молекулами. Это препятствует реадсорбции образующегося этилена и, напротив, благоприятствует межмолекулярному взаимодействию между адсорбированными молекулами ацетилена с образованием продуктов С₄₊.

Согласно [16], соотношение количества растворенного ацетилена и этилена в NMP при 40°С соответствует 18.5. С повышением температуры растворимость углеводородов снижается, что более явно выражено для C_2H_2 , чем для C_2H_4 . Так, при 100°С данное соотношение растворенных углеводородов понижается до 10.9. При $X(C_2H_2) > 90\%$ (T > 55°С) из-за сокращения стационарной концентрации растворенного C_2H_2 и, соответственно, увеличения доли C_2H_4 на катализаторе Pd/сибунит, происходит перераспределение количества образующихся этана и олигомеров ацетилена: содержание этана растет, а олигомеров – падает. Вследствие появления возможности избыточного гидрирования этилена селективность его образования падает до ~ 55%.

В случае Pd-Zn/сибунит с увеличением температуры выше 55°С [$X(C_2H_2) > 90\%$] селективности образования побочных продуктов резко снижаются, а селективность образования этилена увеличивается. При $T = 95^{\circ}$ С селективности по C₂H₄, C₂H₆ и олигомерам С₄₊ составляют 87, 4 и 9% соответственно. Следовательно, можно констатировать, что на биметаллическом Pd-Zn-катализаторе при проведении реакции в среде NMP происходит эффективное подавление превращения образующегося этилена. Можно предположить, что это связано с облегчением десорбции этилена с биметаллической поверхности по сравнению с монометаллической в Pd/сибунит [9]. Скорость десорбции этилена с Pd-Zn увеличивается с повышением температуры реакции и может превышать скорость его гидрирования в этан, поэтому наиболее вероятный путь образования этана состоит в реадсорбции образующегося этилена. В то же время, в среде NMP с повышением температуры реакции растворимость



Рис. 3. Влияние содержания СО в реакционной смеси на свойства катализатора Pd–Zn/сибунит в реакции гидрирования ацетилена ($m_{\text{кат}} = 50.0 \text{ мг}$, $T = 85^{\circ}$ С, состав газовой смеси: 4.00 об. % $C_2H_{2,}$ 94.25–96.00 об. % H_2 , 0–1.75 об. % CO): (a) без растворителя; (б) в среде NMP.

этилена значительно снижается. Это повышает вероятность десорбции этилена из жидкой фазы сразу после образования на поверхности катализатора, блокируя его дальнейшие превращения.

Изучение влияния добавки монооксида углерода на свойства Pd–Zn/сибунит

Добавление СО в реакционную среду приводит к значительному увеличению селективности реакции гидрирования ацетилена за счет повышенной склонности СО к сорбционному взаимодействию с поверхностью катализатора [12]. Для газофазных процессов гидрирования установлено, что за счет более высокой теплоты адсорбции СО на палладии (92-96 кДж/моль [29, 30]) по сравнению с этиленом (76 кДж/моль [29]) СО вытесняет С₂Н₄ с поверхности катализатора в момент образования и подавляет вторичную реакцию его гидрирования [12]. При этом и CO, и ацетилен (теплота адсорбции C₂H₂ на Pd(100) равна 112 кДж/моль [29]) более прочно адсорбируются на поверхности палладия, конкурируют за активные центры катализатора. Вследствие вытеснения молекулами СО части адсорбированного С₂Н₂ и сокращения количества центров адсорбции водорода [17, 18] активность катализатора в присутствии СО значительно снижается.

В данном исследовании было изучено влияние добавки СО на свойства катализатора Pd–Zn/си-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

бунит в условиях газофазного и жидкофазного гидрирования ацетилена. Ранее для Pd/сибунит нами было показано, что закономерности протекания газофазных реакций на поверхности нанесенных палладиевых катализаторов в системе C₂H₂–CO–H₂ справедливы и для процессов, протекающих в жидкой фазе [21]. Однако, свойства Pd–Zn-катализатора, нанесенного на углеродный материал сибунит, в реакции гидрирования ацетилена в среде NMP в присутствии CO рассмотрены не были.

Каталитические свойства образца Pd-Zn/сибунит в зависимости от содержания СО в реакционной смеси показаны на рис. 3. В случае газофазного процесса (рис. За) введение СО в количестве 0.125 об. % приводит к повышению селективности образования этилена от 58 до 77%. Одновременно, сокращается количество этана от 33 до 3% и увеличивается количество олигомеров от 9 до 19%. Модифицирующий эффект СО для катализатора Pd-Zn/сибунит проявляется более слабо, чем для Pd/сибунит [14], что свидетельствует о присутствии меньшего количества центров адсорбции этилена на модифицированной поверхности Pd-Zn-образца. Вероятно, электронный и геометрический эффекты, которые оказывает СО на центры палладия, в значительной степени уже реализуются в системе Pd–Zn/сибунит за счет образования биметаллической фазы Pd-Zn. При дальнейшем увеличении содержания СО в смеси от 0.125 до



Рис. 4. Влияние продолжительности воздействия реакционной смеси (4.00 об. % C_2H_2 и 96.00 об. % H_2) на свойства образцов Pd/сибунит (а) и Pd–Zn/сибунит (б) в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена в среде NMP ($m_{kar} = 20.0 \text{ мг}$; $T = 85^{\circ}$ C).

1.75 об. % состав продуктов изменяется незначительно: селективность по этилену достигает 81%, олигомерам – 16%, этану – остается на уровне 3%. Это указывает на то, что блокирование центров адсорбции C_2H_4 молекулами СО происходит уже при малом содержании СО в смеси (0.125 об. %). При этом блокируется и часть центров адсорбции ацетилена, обуславливая снижение конверсии от 100 до 83%. С увеличением содержания СО до 1.75 об. % конверсия ацетилена снижается до 31% за счет сокращения числа центров адсорбции ацетилена и водорода.

В случае жидкофазной реакции введение СО не приводит к значимому изменению селективности по целевому продукту: селективность по этилену сохраняется на уровне 85-87% (рис. 3б). Предполагается, что причина отсутствия влияния СО на селективность по этилену связана, во-первых, с работой селективных биметаллических Pd-Zn-центров и, во-вторых, с действием селективного растворителя NMP, который вследствие избирательной растворимости реагентов создает благоприятные условия для протекания целевой реакции. Закономерности изменения конверсии ацетилена в зависимости от содержания СО в смеси аналогичны закономерностям, наблюдаемым в газофазной реакции. В исследуемом интервале содержаний СО, конверсия ацетилена снижается от 91 до 15%. Наряду с конкурентной адсорбцией СО и C₂H₂, дополнительное влияние может оказывать недостаток активированного на палладии водорода [28]. В пользу данного тезиса свидетельствуют увеличение количества олигомеров С₄₊ и резкое сокращение количества этана в продуктах реакции, обусловленные недостаточным количеством гидрирующего агента в зоне реакции.

Исследование стабильности каталитических свойств образцов

В связи с тем, что катализатор Pd–Zn/сибунит проявил высокую селективность в реакции гидрирования ацетилена при проведении процесса в среде растворителя, было важно проверить стабильность его работы в ходе длительных испытаний. Испытания проводили при $T = 85^{\circ}$ С в течение 10 ч в среде NMP. Для сравнения в тех же условиях был испытан монометаллический образец Pd/сибунит (рис. 4).

Как видно из рис. 4, каталитические свойства изучаемых систем характеризуются высокой стабильностью. Следовательно, активный компонент как Pd/сибунит, так и Pd–Zn/сибунит образцов не претерпевает значимых изменений в выбранных условиях эксперимента. Ранее нами было показано [31], что катализатор Pd/сибунит претерпевает дезактивацию, выраженную в снижении каталитической активности (на ~ 10%) при проведении реакции гидрирования ацетилена в газофазном режиме. Дезактивация протекала за счет появле-

ния на поверхности катализатора относительно легких (преимущественно C_4) олигомеров ацетилена. Опираясь на литературные данные [32], можно предположить, что растворитель NMP способствует очищению поверхности катализаторов путем удаления углеводородных отложений и, тем самым, обеспечивает высокую стабильность каталитических свойств образцов.

Выход этилена на биметаллическом катализаторе составляет 77%, что на 35 отн. % превышает выход, достигаемый на Рd/сибунит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучено влияние присутствия растворителя N-метил-2-пирролидона на каталитические свойства биметаллического Pd-Znкатализатора, нанесенного на углеродный материал сибунит, в реакции гидрирования газовой смеси, обогащенной ацетиленом и водородом. Установлено, что в среде растворителя происходит эффективное подавление превращений образующегося этилена, что обуславливает достижение высокой селективности по алкену (85%) даже при высокой конверсии исходного алкина (> 90%). Предполагается, что высокая селективность катализатора достигается как за счет работы биметаллических Pd-Zn-центров, так и за счет избирательной растворимости в NMP исходных веществ и продуктов реакции. Показано, что симбатное селективное действие перечисленных факторов нивелирует модифицирующий эффект добавки монооксида углерода на селективность образования этилена. Установлено, что в условиях жидкофазной реакции при длительном воздействии реакционной среды (10 ч) и высокой степени превращения ацетилена (>90%) катализатор Pd-Zn/сибунит демонстрирует устойчивость каталитических свойств с выходом этилена 77%.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Глыздова Дарья Владимировна, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-7228-2807

Афонасенко Татьяна Николаевна, ORCID: http:// orcid.org/0000-0003-0045-5841

Темерев Виктор Леонидович, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-4524-4178

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Шляпин Дмитрий Андреевич, ORCID: http:// orcid.org/0000-0001-6280-9292

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 6. С. 53–62.
- 2. Zonetti P.C., Gaspar A.B., Mendes F.M.T., Sobrinho E.V., Sousa-Aguiar E.F., Appel L.G. Fischer–Tropsch synthesis and the generation of DME *in situ* // Fuel Proc. Tech. 2010. V. 91. № 5. P. 469–475. https://doi.org/10.1016/j. fuproc.2009.12.006
- Pakhare D., Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 7813–7837. https://doi.org/10.1039/ C3CS60395D
- 4. Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C. The ECLAIRS process for converting natural gas to hydrocarbon liquids. Dallas, 2004. 13 p.
- 5. Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C. Process for liquid phase hydrogenation // Patent USA US № 8410015B2. 2013.
- 6. Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C. Catalyst formulation for hydrogenation // Patent USA US № 8460937B2. 2013.
- Zhang J., Sui Z., Zhu Y-A., Chen D., Zhou X., Yuan W. Composition of the green oil in hydrogenation of acetylene over a commercial Pd–Ag/Al₂O₃ catalyst // Chem. Eng. Technol. 2016. V. 39. № 5. P. 865–873. https://doi.org/10.1002/ceat.201600020
- Zhang Y, Diao W, Williams C.T., Monnier J.R. Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene using Ag– and Au–Pd/SiO₂ bimetallic catalysts prepared by electroless deposition // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 469. P. 419–426. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2013.10.024
- Zhou H., Yang X., Li L., Liu X., Huang Y., Pan X., Wang A., Li J., Zhang T. Pd–Zn Intermetallic Nanostructure with Pd–Zn–Pd Ensembles for Highly Active and chemoselective semi-hydrogenation of acetylene // ACS Catal. 2016. V. 6. № 2. P. 1054–1061. https://doi. org/10.1021/acscatal.5b01933
- 10. Zhang L., Zhou M., Wang A., Zhang T. Selective hydrogenation over supported metal catalysts: from

nanoparticles to single atoms // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 2. P. 683–733. https://doi.org/10.1021/acs. chemrev.9b00230

- 11. *Ravanchi M.T, Sahebdelfar S., Komeili S.* Acetylene selective hydrogenation: a technical review on catalytic aspects // Rev. Chem. Eng. 2018. V. 34. № 2. P. 215–237. https://doi.org/10.1515/revce-2016-0036
- Borodziski A., Bond G.C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 2: Steady-state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters // Catalysis Reviews. 2008. V. 50. P. 379–469. https://doi. org/10.1080/01614940802142102
- Kang L., Cheng B., Zhu M. Pd/MCM-41 catalyst for acetylene hydrogenation to ethylene // R. Soc. Open Sci. 2019. V. 6. № 11. 191155. https://doi.org/10.1098/ rsos.191155
- Шляпин Д.А., Глыздова Д.В., Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Цырульников П.Г. Гидрирование ацетилена в этилен в обогащенной водородом газовой смеси на катализаторе Рd/сибунит // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 479–485. https://doi.org/10.1134/ S0023158419040165
- Xu Z., Zhou S., Zhu M. Ni catalyst supported on nitrogendoped activated carbon for selective hydrogenation of acetylene with high concentration // Catalysis Communications. 2021. V. 149. P. 106241. https://doi. org/10.1016/j.catcom.2020.106241
- 16. Hou R., Wang T., Lan X. Enhanced selectivity in the hydrogenation of acetylene due to the addition of a liquid phase as a selective solvent // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 13305–13312. https://doi.org/10.1016/10.1021/ ie303630p
- Larsson M., Jansson J., Asplund S. The Role of coke in acetylene hydrogenation on Pd/α-Al₂O₃ // J. Catal. 1998. V. 178. № 1. P. 49–57. https://doi.org/10.1006/ jcat.1998.2128
- López N., Bridier B., Pérez-Ramírez J. Discriminating reasons for selectivity enhancement of CO in alkyne hydrogenation on palladium // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. P. 9346–9350. https://doi.org/10.1021/jp711258q
- 19. Афонасенко Т.Н., Темерев В.Л., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. Жидкофазное гидрирование ацетилена в этилен в проточном режиме на катализаторах Pd/Al₂O₃ и Pd–Ga/Al₂O₃ в присутствии CO // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 1. С. 110–116. https://doi.org/10.1134/S1070427219010018X
- Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В. Каталитическое дегидрирование на углероде // Химия твердого топлива. 2020. № 6. С. 5–14.
- Шитова Н.Б., Шляпин Д.А., Афонасенко Т.Н., Кудря Е.Н., Цырульников П.Г., Лихолобов В.А. Жидкофазное гидрирование ацетилена на катализаторе Рd/сибунит в присутствии оксида углерода(II) // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 259–265. https://doi.org/10.1134/S0023158411020170
- 22. Glyzdova D.V., Vedyagin A.A., Tsapina A.M., Kaichev V.V., Trigub A.L., Trenikhin M.V., Shlyapin D.A.,

Tsyrulnikov P.G., Lavrenov A.V. A study on structural features of bimetallic Pd-M/C (M: Zn, Ga, Ag) catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of acetylene // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 563. P. 18–27. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.06.029

- Машковский И.С., Ткаченко О.П., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. Новые высокоселективные катализаторы гидрирования на основе биметаллических ацетатных комплексов // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 5. С. 798–805. https://doi.org/10.1134/S0023158409050206
- 24. Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Гидроолигомеризация непредельных углеводородов – основа новых технологий получения компонентов моторных топлив // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 3. С. 220–227. https://doi.org/10.1134/ S2070050417040055
- Moses J.M., Weiss A.H., Matusek K., Guczi L. The effect of catalyst treatment on the selective hydrogenation of acetylene over palladium/alumina // J. of Catalysis. 1984.
 V. 86. № 2. P. 417–426. https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90387-7
- 26. Hou R., Lan X., Wang T. Selective hydrogenation of acetylene on Pd/SiO₂ in bulk liquid phase: a comparison with solid catalyst with ionic liquid layer (SCILL) // Catalysis Today. 2015. V. 251. P. 47–52. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2014.09.006
- 27. Гайле А.А., Залищевский Г.Д. N-метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2005.
- 28. Asplund S., Fornell C., Holmgren A., Irandoust S. Catalyst deactivation in liquid- and gas-phase hydrogenation of acetylene using a monolithic catalyst reactor // Catalysis Today. 1995. V. 24. P. 181–187. https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00023-9
- Vattuone L., Yeo Y.Y., Kose R., King D.A. Energetics and kinetics of the interaction of acetylene and ethylene with Pd{100} and Ni{100} // Surf. Sci. 2000. V. 447. P. 1–14. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01192-9
- Dropsch H., Baerns M. CO adsorption on supported Pd catalysts studied by adsorption microcalorimetry and temperature programmed desorption // Appl. Catal. A. General.1997. V. 158. P. 163–183. https://doi. org/10.1016/S0926-860X(96)00418-8
- Glyzdova D.V., Afonasenko T.N., Talsi V.P., Shlyapin D.A. Stability of Pd/Sibunit and Pd–M/Sibunit (M: Zn, Ag) catalysts for gas-phase acetylene hydrogenation // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2301. 030005:1–4. https://doi.org/10.1063/5.0032868
- 32. Edvinsson R.K., Holmgren A.M. Irandoust S. Liquid-Phase Hydrogenation of Acetylene in a Monolithic Catalyst Reactor // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 94–100. https://doi.org/10.1021/ie00040a007
УДК 661.183

РЕГЕНЕРАЦИЯ ПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА В ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ, СТИМУЛИРОВАННЫМ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. А. В. Чистяков^{1,*}, Е. Ю. Либерман², В. И. Пасевин¹, Г. Н. Бондаренко¹, О. В. Арапова¹, М. В. Цодиков¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия ² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия *E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

> Поступила в редакцию 28 ноября 2020 г. После доработки 24 февраля 2021 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

Представлены результаты по двухстадийной технологии переработки модельного органического загрязнителя – *м*-крезола, адсорбированного в порах железосодержащего углеродного адсорбента (удельная поверхность 616 м²/г) под действием микроволнового излучения (МВИ). На первой стадии в плазменно-каталитическом режиме, стимулированным микроволновым излучением при индуцированной температуре 600°С, осуществлялось разложение крезола на водородсодержащий газ и углеродный остаток. Полное превращение крезола достигается за 25 мин облучения. Вторая стадия заключалась в регенерации адсорбента путем его обработки в токе CO_2 под действием МВИ с целью удаления углеродных остатков крезола с последующим термическим ударом путем разложения предварительно адсорбированного гидроксида аммония. После регенерации величина удельной поверхности составляла 500 м²/г. Регенерированный адсорбент проявляет практически такую же адсорбционную способность по поглощению крезола, как и исходный.

Ключевые слова: микроволновое излучение, очистка воды, водород, плазменно-каталитический процесс

DOI: 10.31857/S0028242121030114

Углеродные пористые материалы широко применяются в промышленности в качестве адсорбентов и носителей катализаторов [1-5]. Главным образом они служат для очистки промышленных газов и воды от примесей органических соединений, используются в медицине и различных защитных средствах [3–5]. Область использования в значительной степени зависит от сырьевых источников получения адсорбентов. Одним из важных и перспективных возобновляемых сырьевых источников углеродных пористых материалов является лигнин, на базе которого могут быть получены высокоочищенные пористые адсорбенты, используемые в пищевой, медицинской промышленности, а также для адсорбционной очистки воздуха от токсичных компонентов [6-8].

Ранее нами был разработан подход к получению высокопористого адсорбента из углеродных остатков углекислотного риформинга смешанного лигнина древесного происхождения [9, 10]. Основные стадии получения пористого адсорбента – обработка диоксидом углерода в плазменно-каталитическом режиме, стимулированным МВИ, с последующей стадией кратковременного термического удара при температуре 450°С, при котором происходило разложение предварительно адсорбированного 30%-ного раствора гидроксида аммония. В результате был получен адсорбент, обладающий удельной поверхностью 580–600 м²/г и однородным распределением пор по эффективным размерам с максимумом – 3.8 нм. Исходный углеродный остаток содержал на поверхности наноразмерные частицы оксида железа(III), нанесенные ранее в качестве катализатора для процесса углекислотного риформинга лигнина в синтез-газ под действием МВИ, которые характеризуются большими диэлектрическими потерями [10]. При облучении железосодержащего адсорбента бегущей волной МВИ с частотой 2.45 гГц генерируется плазма и процесс обработки углекислым газом происходит при индуцированной средней температуре 600–620°С в течение 30 мин.

Было установлено, что в процессе адсорбции крезола активные центры поверхности адсорбента вступают в химическую реакцию с адсорбатом с выделением воды и образованием на поверхности сильных эфирных связей: АЦ–О–R, где АЦ – активный центр поверхности, R – фенильный радикал [11]. Адсорбционная емкость по *м*-крезолу составила 2.53 г крезола на 1 г адсорбента.

С целью многоразового использования адсорбента возникает задача разработки его эффективной регенерации. Регенерация традиционным методом конвективного термического нагрева мало пригодна для углеродсодержащего адсорбента. Регенерация методом экстракции органическими растворителями также представляется мало пригодной и требующей больших трудоемких и временных затрат, а также утилизации органических растворителей.

В настоящей работе представлены результаты по использованию МВИ и термического воздействия на стадиях приготовления адсорбента с целью эффективной и скоростной его регенерации после адсорбции крезола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пористый адсорбент готовили из углеродного остатка углекислотного риформинга смешанного лигнина древесного происхождения по методике, представленной в [9–11]. Его суммарную адсорбционную емкость определяли эксикаторным методом [11, 12]. Навеску (0.7 г) предварительно прогретого при 150°С и при вакууме (2 мм рт. ст.) адсорбента помещали в эксикатор совместно с открытым бюксом, наполненным *м*-крезолом, и выдерживали при температуре 20°С до насыщения парами сорбата. Количество адсорбированного крезола определяли весовым методом. Неизменной масса адсорбента становилась после 4-х часов адсорбции паров крезола. Количество поглощенного крезола составило 1.257 г. Суммарная адсорбционная емкость по крезолу составила 1.8 г крезола/ г адсорбента.

Регенерацию адсорбента после адсорбции м-крезола проводили в две стадии. На 1-ой стадии обработку микроволновым излучением проводили на микроволновой установке при потоке СО₂ [13, 14]. Кварцевый реактор с объемом 10 см³ был установлен в волновод микроволновой установки, питающейся от магнетрона M-140 мощностью 540 Вт, генерирующего микроволновое излучение с частотой 2.45±0.05 ГГц и плотностью тока 100-150 мА. Реактор снабжен карманом для измерения температуры в реакционной зоне, входом для подачи СО₂ в низ реактора и выходом из верха реактора газообразных продуктов, которые пройдя через змеевиковый холодильник, подавались в хроматограф для определения состава. Температуру в реакторе определяли согласно описанной ранее методике с помощью вольфрам-рениевой термопары, помещенной в карман реактора [13, 14]. Индуцированную микроволновым излучением температуру при заданной плотности тока поддерживали с помощью автоматического регулятора включения магнетрона. Мощность подаваемого излучения варьировали с помощью регулятора изменения плотности тока. На выходе из реактора остаточное излучение поглощали водой. В типовом эксперименте через реактор с образцами адсорбента, содержащего адсорбированный крезол, со скоростью подачи СО₂ 20 см³/мин и при индуцированной температуре 600°С пропускали СО₂ (при атмосферном давлении). Исследовали влияние времени облучения на глубину разложения крезола: время облучения составляло 5, 15 и 25 мин.

С целью развития пористой структуры адсорбента на 2-й стадии на поверхность отвакуумированного образца, после обработки МВИ в течение 25 мин наносили 30%-ный водный раствор гидроксида аммония и затем образец сушили при комнатной температуре. После нанесения и высушивания образец с нанесенным гидроксидом аммония подвергали для разложения термическому удару при 400°С (30 мин), а затем охлаждали до комнатной температуры.

Содержание водорода, оксидов углерода, метана, образуемых при обработке СО₂ в продуктах реакции, определяли on line методом газовой хроматографии на хроматографе КристалЛюкс 4000М с использованием в качестве детектора катарометра, газа-носителя – аргона высокой чистоты с расходом 10 см³/мин и адсорбционной насадочной колонки. Наполнитель колонок - активированный уголь марки СКТ (FERAK, Германия) (длина колонки 1 м, диаметр 3 мм, размер частиц 0.2-0.3 мм). Температуру колонки, детектора и испарителя устанавливали равной 120°С. Малые концентрации монооксида углерода определяли с помощью откалиброванного ИК-спектрометра Riken Keiki Model RI-550А. Параллельно газообразные углеводороды С1-С4 исследовали на хроматографе КристалЛюкс 4000М с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД) и газа-носителя – гелия; расход газов: гелий – 30 см³/мин. водород -35 см³/мин, воздух -300 см³/мин; хроматографическая колонка HP-PLOT/Al₂O₃ (длина 50 м, диаметр 0.32 мм, толщина пленки 8.0 мкм), температура колонки 120°С, детектора 230°С, испарителя 250°С. Концентрации продуктов определяли по калибровочным кривым с применением специализированного программного обеспечения NetChrom v2.1.

Исследование текстурных характеристик образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 2000 (Quantachrome Instruments, США). Предварительную очистку поверхности образцов осуществляли путем вакуумирования при температуре 300°С в течение 2 ч. Расчет удельной поверхности проводили с помощью уравнения БЭТ в интервале относительных давлений $p/p_s = 0.05-0.3$ [15, 16]. Суммарный объем пор V_Σ определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_s = 0.99$. Распределение объема пор по эффективным размерам определяли на основании кривой десорбции рассчитывали по уравнению Баррета-Джойнера-Халенды (ВЈН) [15, 16]. Объем микропор определяли t-методом, используя при расчетах программное обеспечение, входящее в комплектацию прибора.

Изучение особенностей адсорбции *м*-крезола на поверхности регенерированного адсорбента исследовали методом ИК-спектроскопии на

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 1. Динамика нагрева образца при различном времени МВИ.

ИК-микроскопе HYPERION 2000. Для проведения исследований был отобран образец, прошедший двухстадийную регенерацию. После адсорбции крезола и выдерживания в адсорбированном состоянии 20 ч адсорбент смешивали с КВг и прессовали в таблетки. ИК-спектры образцов лигнина, порошков исходного адсорбента, а также адсорбента, пропитанного крезолом, получали в режиме пропускания для образцов в виде таблеток, прессованных с бромистым калием (IFS-66v/sBruker, paзрешение 2 см⁻¹, скан. 30, диапазон 400–4000 см⁻¹), в режиме отражения с поверхности (ATR) (кристалл Ge, скан. 100 разрешение 2 см⁻¹, диапазон 600-4000 см⁻¹). ИК-спектры пропускания и отражения для исследуемых образцов полностью идентичны, однако, в спектрах пропускания из-за гигроскопичности KBr наблюдаются полосы колебаний ОН-группы воды. Эксперименты по изучению динамики хемосорбции крезола в ячейке ИК-спектрометра повторялись дважды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адсорбент, содержащий химически связанный *м*-крезол, обладает высокими диэлектрическими потерями и, как видно из рис. 1, при облучении бегущей волной МВИ подвергается быстрому нагреву.

Из рис. 1 видно, что динамика нагрева образца до среднего значения в реакторе температуры 600°С в 3-х экспериментах, проводимых для образца после последовательного облучения в течение 5, 15 и 25 мин, примерно одинаковая и сопровождается появлением свечения. Постоянная температура



Рис. 2. Состав основных газообразных продуктов при различном времени облучения МВИ железосодержащего углеродного сорбента с нанесенным *м*-крезолом.

в реакционном объеме поддерживалась регулированием силы тока от 10 до 15 µА при напряжении 2.1-2.5 кВ. Обработка избытком диоксида углерода приводит к его взаимодействию с адсорбированным крезолом и превращению, главным образом, в CO, H₂ и CH₄. Выход углеводородов C₂-C₄ не превышал 0.08% от массы нанесенного крезола. В работах [13, 14] было показано, что наноразмерные железосодержащие частицы, нанесенные на поверхность лигнина, характеризуются высокими диэлектрическими потерями, приводящими к быстрому генерированию плазмы при МВИ, и проявляют высокую каталитическую активность в процессе углекислотного риформинга. В этой связи превращение органического субстрата, при микроволновом облучении можно характеризовать, как протекание процесса в плазменно-каталитическом режиме.

ИК-спектральные исследования показали, что полосы валентных колебаний CH₃-группы молекулы крезола в области 2840–3100 см⁻¹, имеют достаточно высокую интенсивность в ИК-спектрах адсорбента, содержащего химически связанный крезол, а после воздействия микроволнового излучения в течении 15 мин полосы в этой области спектра практически не видны, что свидетельствует о химическом превращении метильного фрагмента крезола. В ходе превращения молекулы крезола под действием микроволнового излучения



Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции для исходного адсорбента (*1*), а также адсорбента после первой (*2*) и второй (*3*) стадий регенерации.

основным маршрутом деструкции органической молекулы адсорбата, как нами было установлено ранее, является дегидрирование, а не разрыв связи С–С между метильным фрагментом и фениловым остатком [18]. Таким образом, сопоставление полученных ИК-спектральных данных и обнаруженных ранее закономерностей позволило определить критерий эффективности реакции – выход водорода. Как видно из рис. 2 практически полное прекращение выделения H₂ наблюдалось после 25 мин облучения MBИ.

Результаты исследования изменения текстурных характеристик образцов относительно исходного материала приведены в табл. 1. Представленные данные позволяют констатировать, что проведение двухстадийной регенерации позволяет практически полностью восстановить пористую структуру образца (рис. 3 и 4). Так, сопоставительный анализ изотерм адсорбции-десорбции исходного материала и после проведения 1- и 2- ой стадий регенерации показал, что образцы сохраняют мезопористую структуру. Форма петли гистерезиса относится по классификации Де Бура к типу В, характерному для щелевидных пор (рис. 3). После проведения 1-й стадии регенерации обработкой диоксидом углерода в плазменно-каталитическом режиме, стимулированным МВИ, удельная поверхность образца составляет 476 м²/г, а после 2-й стадии термического удара адсорбента, на поверх-

Образец	Удельная поверхность, S_{yg} , м ² /г	Суммарный объем пор, V_{Σ} , см ³ /г	Объем микропор, $V_{\rm MH}$, см $^{3}/\Gamma$	Объем мезопор, V _{BHJ} , см ³ /г	Диаметр пор, <i>D</i> , нм
Исходный образец	616	0.65	0.18	0.42	3.8
Адсорбент после 1-й регенерации МВИ	476	0.48	0.14	0.34	3.8
После термоудара	500	0.59	0.15	0.44	3.8

Таблица 1. Величина удельной поверхности, суммарный объем пор, объем микро- и мезопор, эффективный диаметр пор углеродного железосодержащего адсорбента

ность которого предварительно был нанесен 30%ный раствор гидроксида аммония, величина удельной поверхности повысилась до 500 м²/г.

На рис. 4а приведен сравнительный график зависимости суммарного объема пор для исследован-



Рис. 4. Пористая структура исследованных материалов: (а) суммарный объем пор, (б) распределение пор по эффективным размерам: *1* – исходный образец; *2* – первая регенерация (обработка диоксидом углерода в плазменно-каталитическом режиме, стимулированным МВИ); *3* – 2 стадия регенерации (термический удар при температуре 400°С в течение 30 мин.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ных материалов, демонстрирующий практически полное восстановление объема пор после проведения 2-ой стадии регенерации (кривые *l* и *3*). Важно отметить, что в процессе регенерации как на 1-й, так и на 2-й стадии восстанавливается мономодальность пористой структуры с формированием, главным образом, пор с эффективным размером 3.8 нм (рис. 4б). Тем не менее при более тщательном рассмотрении видно, что после термической обработки максимум, соответствующий распределению пор расширен, что указывает на более широкое распределение пор в пределах 3.7–3.9 нм.

С целью проверки способности регенерированного адсорбента к химическому взаимодействию с крезолом было проведено ИК-спектроскопическое исследование поверхности адсорбента после адсорбции крезола (рис. 5).



Рис. 5. ИК-спектры адсорбентов: *1* – углеродный железосодержащий сорбент, регенерированный; *2* – *м*-крезол; *3* – сорбент + *м*-крезол (1-й эксперимент, после 2 ч выдерживания); *4* – сорбент регенерированный + *м*-крезол после 20 ч выдерживания.

Из рис. 5 видно, что взаимодействие м-крезола и поверхности адсорбента характеризуется практически полным исчезновением полосы в области 3300-3200 и 1243 см⁻¹, относящихся, соответственно, к валентным колебаниям связей О-Н и Рh-О крезола, а также возникновением и ростом интенсивности новых широких полос 1214 и 1061 см⁻¹, которые могут быть отнесены к связям Ph-O-С в простых эфирах. После регенерации сорбента (спектр 4) взаимодействие с крезолом происходит также как и в процессе сорбции на свежем адсорбенте: исчезновение полос от гидроксильных групп крезола (3305 см⁻¹) и появление новых полос от простых эфирных связей (2014–2010 см⁻¹; 1160 см⁻¹, плечо). Т.е. происходит хемосорбция с участием OH-группы крезола функциональными группами углеродного материала; при этом возникают новые связи С-О и выделяется вода. Полосы от ароматических колец крезола в спектре сохраняются. Спектр, приведенный на рис. 5 после 2 ч контакта, практически идентичен спектру 4, полученному для образца сорбента, который находился в контакте с крезолом 20 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

методами мессбауэровской Ранее [19] И РФЭ-спектроскопии было показано, что при воздействии МВИ часть железа на поверхности углеродного адсорбента восстанавливается до наноразмерных металлических кластеров Fe⁰ и Fe²⁺ в кластерах оксидов. После взаимодействия с крезолом все железо было окислено до Fe³⁺. На основании этого результата в данной работе было высказано предположение, что восстановленные кластеры железа, наряду с -С=О-связями поверхности, вероятно, являются активными центрами взаимодействия с крезолом с образованием поверхностных алкоголятов Fe³⁺-O-R. Плазменно-каталитический режим воздействия СО₂ на адсорбент, содержащий хемосорбированный крезол, позволяет за 25 мин практически полностью удалить его путем превращения в СО, Н₂, метан, воду и небольшое количество углеводородов. На 2-й стадии регенерации путем кратковременного термического разложения предварительно адсорбированного раствора гидроксида аммония достигается повышение удельной поверхности адсорбента и практически полностью восстанавливается его адсорбционная способность.

Ранее методом колебательной спектроскопии было показано, что рентгеноаморфный адсорбент, полученный из углеродного остатка углекислотной переработки лигнина, имеет графитированную структуру, состоящую из слоев ароматического строения [18]. При этом интенсивность графитоподобных структур, выраженных наличием в Raman-спектре полосами G и D [18], существенно выше в адсорбенте по сравнению с их интенсивностью в углеродном остатке переработки лигнина, из которого адсорбент был получен. Ароматические углеводороды, адсорбированные на поверхности в высокотемпературных эндотермических реакциях являются предшественниками углеродных отложений. Данными настоящего исследования методом ИК-спектроскопии было показано, что м-крезол может координироваться ароматическим кольцом с концевыми ароматическими кольцами плоских графитоподобных частиц в составе адсорбента.

Мономодальная структура пор, формирующаяся как в процессе приготовления адсорбента из углеродного остатка переработки лигнина, так и на стадиях регенерации в области пор с эффективным размером 3.8 нм, по всей вероятности, может относиться к порам, формирующимся в межплоскостном пространстве графитированной структуры. Использование плазменно-каталитического режима, стимулированного МВИ, в процессе обработки диоксидом углерода с последующим кратковременным термическим воздействием позволяет провести селективную регенерацию пористой структуры поверхности адсорбента и восстановить его адсорбционную способность.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чистяков Андрей Валерьевич, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-4443-7998

Либерман Елена Юрьевна, ORCID: https://orcid. org/0000-0002-3387-9248

Бондаренко Галина Николаевна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-3826-1009

Арапова Ольга Владимировна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-3397-5539

Цодиков Марк Вениаминович, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-8253-2945

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikova E.V., Ivanchenko N.M. Methods of porous materials obtaining from lignin and wood bark // J. of Siberian Federal University. Chemistry. 2015. V. 2. № 8. P. 232– 255. Https://doi.org/10.17516/1998-2836-2015-8-2-232-255
- Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Ivanov I.P., Veprikova E.V., Ivanchenko N.M. Porous carbon materials produced by the chemical activation of birch wood // Solid Fuel Chemistry. 2016. V. 50. № 1. P. 23–30. https:// doi.org/10.3103/S0361521916010067
- 3. *Николаев В.Г., Стрелко В.В.* Гемосорбция на активных углях. Киев : Наукова Думка, 1979. 286 с.
- Haq I., Mazumder P., Kalamdhad A.S. Recent advances in removal of lignin from paper industry wastewater and its industrial applications. A review // Bioresource Technology. 2020. P. 123636–123647. https://doi. org/10.1016/j.biortech.2020.123636
- Rabinovich M.L., Fedoryak O., Dobele G., Andersone A., Gawdzik B., Lindström M.E., Sevastyanova O. Carbon adsorbents from industrial hydrolysis lignin: The USSR/ Eastern European experience and its importance for modern biorefineries // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 57. P. 1008–1024. https://doi. org/10.1016/j.rser.2015.12.206
- Munoz M., Nieto-Sandoval J., Álvarez-Torrellas S., Sanz-Santos E., Calderón B., de Pedro Z.M., Casas J.A. Carbon-encapsulated iron nanoparticles as reusable adsorbents for micropollutants removal from water // Separation and Purification Technology. 2020. V. 257. P. 11797–11780. https://doi.org/10.1016/j. seppur.2020.117974
- Duan C., Ma T., Wang J., Zhou Y. Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review // J. of Water Process Engineering. 2020. V. 37. P. 101339–101351. https://doi.org/10.1016/j. jwpe.2020.101339
- 8. Zhao W., Tian Y., Chu X., Cui L., Zhang H., Li M., Zhao P. Preparation and characteristics of a magnetic

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

carbon nanotube adsorbent: its efficient adsorption and recoverable performances // Separation and Purification Technology. 2020. V. 257. P. 117917–117925. https://doi. org/10.1016/j.seppur.2020.117917

- Quesada H.B., de Araújo T.P., Vareschini D.T., de Barros M.A.S.D., Gomes R.G., Bergamasco R. Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants // Intern. J. of Biological Macromolecules. 2020. V. 164. P. 2535–2549. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.118
- Чистяков А.В., Цодиков М.В., Бухтенко О.В., Николаев С.А. Способ получения углеродсодержащего адсорбента для удаления ароматических соединений // Патент РФ № 2724252. 2020.
- Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Bukhtenko O.V., Fomkin A.A. Formation of adsorbents from Fe-containing processing residues of lignin // Microporous and Mesoporous materials. 2020. V. 298. P. 110089–110096. https://doi.org/10.1016/j. micromeso.2020.110089
- Бондаренко Г.Н., Колбешин А.С., Либерман Е.Ю., Чистяков А.В., Пасевин В.И., Цодиков М.В. Особенности хемосрбции крезола на пористом железосодержащем сорбенте, полученном из углеродного остатка переработки лигнина. 1. Пористая структура и адсорбционная способность сорбента // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 1. С. 92–98.
- Гиллебрант В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия. 1966. 654 с.
- Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kirdyankin D.I., Vasil'kov A.Yu. Fe-containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation // J. of Nanoparticle Research. 2018. V. 20. № 3. P. 86–101. https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7
- Tsodikov M.V., Ellert O.G., Arapova O.V., Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Maksimov Yu.V. Benefit of Fecontaining Catalytic Systems for Dry Reforming of Lignin to Syngas under Microwave Radiation // Chemical Engineering Transactions. 2018. V. 65. P. 367–372. https://doi.org/10.3303/CET1865062
- Zharova P.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V. Kraft lignin conversion into energy carriers under the action of electromagnetic radiation // J. of Chemistry. V. 2019. P. 1–9. https://doi. org/10.1155/2019/6480354

404

- Dubinin M.M., Plavnik G.M. Microporous structures of carbonaceous adsorbents // Carbon. 1968. V. 6. P. 183–192. https://doi.org/10.1016/0008-6223(68)90302-3
- Feldman L.C., Mayer J.W. Fundamentals of surface and thin film analysis. Amsterdam: Elsevier Science. 1986. 352 p.
- 19. Tsodikov M.V., Konstantinov G.I., Chistyakov A.V., Arapova O.V., Perederii M.A. Utilization of petroleum residues under microwave irradiation // Chem. Eng.

J. 2016. V. 292. P. 315–320. https://doi.org/10.1016/j. cej.2016.02.028

 Николаев С.А., Максимов Ю.В., Бухтенко О.В., Пасевин В.И., Цодиков М.В. Особенности хемосорбции крезола на пористом железосодержащем сорбенте, полученном из углеродного остатка переработки лигнина. 2. Влияние хемосорбции м-крезола на структурные особенности железосодержащих компонентов // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 1. С. 99–102. УДК 544.47

МЕХАНИЗМ ДЕЗАКТИВАЦИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В БУТАНОЛ

© 2021 г. Д. И. Эзжеленко¹, С. А. Николаев^{1,*}, А. В. Чистяков², П. А. Чистякова², М. В. Цодиков²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119001 Россия ² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119910 Россия *E-mail: serge2000@rambler.ru

> Поступила в редакцию 22 декабря 2020 г. После доработки 10 января 2021 г. Принята к публикации 18 марта 2020 г.

Катализатор Pd/Al_2O_3 (Pd = 0.1 мас. %) обладает высокой начальной активностью в конверсии этанола в бутанол при 275°C, но дезактивируется в течение 10 ч работы. Выполнена проверка вероятных механизмов дезактивации, включая отравление Pd/Al_2O_3 за счет сорбции побочных продуктов на Pd; спекание фаз Pd; вымывание Pd из катализатора; изменение электронного состояния Pd; изменение пористой структуры катализатора; блокировку активных центров Al_2O_3 . Установлено, что главной причиной дезактивации Pd/Al_2O_3 является выделяющийся в ходе побочных процессов оксид углерода CO, который может как блокировать активные центры Pd за счет формирования прочных комплексов Pd–CO, так и вступать в реакцию диспропорционирования CO с образованием углеродных отложений на фазах Pd. Полученные знания могут быть использованы для направленной модификации Pd/Al_2O_3 и создания селективных систем устойчиво работающих в присутствии побочных продуктов.

Ключевые слова: наночастицы, синергизм, бутанол, этанол, катализ

DOI: 10.31857/S0028242121030126

Биоэтанол – одно из немногих веществ, технология получения которого из природного и быстро возобновляемого сырья хорошо отработана [1, 2]. Этанол обычно используют как добавку к моторному топливу. На сегодняшний день объемы потребления этанола в транспортном секторе существенно ниже объемов производимого этанола. Так в период с 2017 по 2020 гг., профицит мощностей по производству биоэтанола составил 3×10^{10} л в год. Таким образом, биоэтанол можно рассматривать как доступный субстрат для разработки на его основе новых технологий получения ценных синтетических углеводородов, в том числе бутанола.

Бутанол используется в синтезе антибиотиков, витаминов и сложных эфиров [3]. Важно отметить, что при сгорании бутанол выделяет больше энергии, чем этанол. Следовательно, он является более эффективной добавкой к моторному топливу, что представляет значительный интерес для автомобильной индустрии. В литературе описаны два основных механизма конверсии этанола в бутанол [4, 5]. При 350–450°С на кислотно-основных катализаторах реализуется механизм бимолекулярной конденсация этанола в бутанол (механизм I). В отличие от кислотно-основных, нанесенные катализаторы позволяют получать бутанол уже при 200–300°С через ряд стадий, приведенных на рис. 1 (механизм II). Таким образом, нанесенные катализаторы можно считать более энергоэффективным решением для конверсии этанола в бутанол.

Типичные нанесенные катализаторы конверсии этанола – М/носитель (M = Pd, Pt, Ni, Cu и др.; носитель = Al_2O_3 , MgO– Al_2O_3 , CaO– Al_2O_3 и др.). В таких системах металл М является катализатором стадий дегидрирования и гидрирования, а кислотно-основные центры носителя катализируют реакцию конденсации (рис. 1).

Эффективность нанесенных катализаторов рассмотрена в [2–5]. Некоторые данные приведены ниже.



Рис. 1. Механизмы конверсии этанола в присутствии кислотно-основных катализаторов M_1O_x ($M_1 = Al$, Mg, Ca, Al–Si) и нанесенных катализаторов M_2/M_1O_x ($M_1 = Al$, Mg, Ca, Al–Si; $M_2 = Pd$, Ni, Pt, Rh) (по данным [1–5]).

Riittonen и др. изучали активность катализаторов M/Al₂O₃ (M = Pd, Pt, Rh и Ni) в конверсии этанола при 250°С [6]; лучшие показатели продемонстрировал 20%Ni/Al₂O₃ (конверсия этанола 25%; селективность по бутанолу 80%). Магси и др. [7] изучали активность M/Al₂O₃ (M = Pd, Ag, Cu, Fe и Sm) в конверсии этанола при 200°С; лучшие показатели продемонстрировал катализатор 5%Pd/Al₂O₃ (конверсия этанола 12%; селективность по бутанолу 70%).

Центральная проблема нанесенных катализаторов – низкая стабильность работы, приводящая к снижению скорости образования целевых продуктов в ходе длительных экспериментов [2–8]. При этом анализ научной литературы за 2000–2020 гг. позволяет выделить лишь незначительное число публикаций, затрагивающих механизмы дезактивации катализаторов конверсии этанола и способы их оптимизации.

Авторы [6, 9, 10] отмечали низкую стабильность Ni/Al₂O₃ и Ni/MgO–Al₂O₃. Было установлено, что в ходе реакции протекает частичный крекинг этанола и органических продуктов с образованием предшественников кокса (CH₄, CO и C₂H₂). Было выдвинуто предположение о вероятном механизме дезактивации катализатора за счет сорбции кокса на фазах Ni. Для снижения скорости крекинга была использована модификация никеля медью и получен композит NiCu/MgO–Al₂O₃ (Ni = 7.5 мас. %, Cu = 8.2 мас. %) [10]. В ходе тестирования компо-

зит NiCu продемонстрировал низкую активность в крекинге, при этом сохранив высокую селективность образования бутанола (76%). В то же время, высокое содержание нанесенных фаз сплава, которые использовали авторы [10], приводило к агломерации частиц NiCu. В итоге, несмотря на высокую стабильную селективность, NiCu-катализатор быстро спекался и терял свою активность.

В сравнении с NiCu/MgO-Al₂O₃ катализатор Cu–CeO₂/C (Cu = 10 мас. %, Ce = 20 мас. %) продемонстрировал более высокую устойчивость к спеканию [9]. При этом из-за низкой активности меди в реакциях крекинга, дезактивация за счет образования кокса на поверхности металла была относительно низкой, что благоприятно сказывалось на стабильности работы Cu-CeO₂/C. В то же время, высокая активность CeO₂ в отношении побочных реакций дегидратации и низкой активности Си в процессах дегидрирования-гидрирования целевых интермедиатов не позволяет рассматривать Си–СеО₂/С в качестве эффективного катализатора. Так, при стабильной высокой конверсии этанола (40%) селективность образования α-спиртов на Си-СеО₂/С составляет всего 40%.

При относительно высоких температурах (350– 450°С) отмечается дезактивация кислотно-основных центров катализаторов конверсии этанола [4, 11, 12]. Одним из механизмов дезактивации является химическое взаимодействие кислотных центров оксидных носителей с продуктом реакции – водой. Также есть сообщения о сорбции побочных продуктов (эфиры, тяжелые углеводороды) на поверхности оксидов, что приводит к снижению необхолимых для стадии конденсации этаналя центров [4, 13]. Есть сообщения о снижении удельной поверхности оксидов в ходе катализа, которое приводит к уменьшению числа активных центров, и, по мнению авторов [13], определяет скорость дезактивации катализаторов. Основными подходами к снижению скорости дезактивации кислотно-основных центров катализаторов являются оптимизация условий реакции (снижение температуры, использование проточных реакторов, увеличение скорости подачи сырья, применение связывающих побочные продукты сорбентов), а также использование специальных носителей (Mg-AlO₂, Ce-ZrO₂, В-МГІ и др.) [4, 11-13].

Из рассмотренных данных следует, что Pd/Al_2O_3 является перспективной системой для конверсии этанола в бутанол при умеренных температурах [7]. В то же время палладиевый катализатор обладает низкой стабильностью работы, причины которой не изучены. В результате, разработка модифицированных Pd-катализаторов, обладающих более высокой стабильностью работы, становится затруднительной.

Анализ механизма реакции (рис. 1), позволяет выдвинуть общее предположение о том, что низкая стабильность Pd/Al_2O_3 обусловлена выходом из строя Pd-компоненты и/или модификацией активных центров Al_2O_3 во время работы катализатора. При этом цепочка необходимых для образования бутанола стадий обрывается и целевой продукт перестает накапливаться. Исходя из данных [8–13] к вероятным механизмам дезактивации Pd/Al_2O_3 можно отнести: сорбцию побочных продуктов на Pd; спекание фаз Pd; удаление фаз Pd из гранул катализатора; изменение электронного состояния активных центров Pd; изменение пористой структуры катализатора; блокировку активных центров Al_2O_3 .

Цель настоящей работы — установление конкретных причин дезактивации модельного катализатора Pd/Al_2O_3 в ходе конверсии этанола в бутанол. Для решения этих задач был получен катализатор состава Pd/Al_2O_3 (Pd = 0.1 мас. %), изучена кинетика накопления бутанола и основных побочных продуктов и проведены исследования, направленные

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

на выяснение отличий структуры Pd-катализатора до и после дезактивации. На основе полученных данных была выполнена проверка вероятных моделей дезактивации и установлена основная причина снижения активности катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор Pd/Al_2O_3 (Pd = 0.1 мас. %) готовили по методике, описанной в работе [14]. Навеску Pd(NO₃)₂·2H₂O (фирма Aldrich), содержащую 4.7×10⁻⁴ моль Pd, растворяли в 100 мл воды. С помощью 0.1 М NaOH (Реахим) доводили pH раствора до 7.0 и добавляли 50 г прокаленного при 350°С у-Al₂O₃ (марка АОК-63-11(В), производитель «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»). Полученную суспензию перемешивали при 70°С в течение 1 ч. В ходе перемешивания раствор обесцвечивался, а гранулы Al₂O₃ окрашивались в коричневый цвет, что свидетельствовало об осаждении Pd на поверхность носителя [15]. Далее, гранулы промывали 5 л воды, сушили при 24°С и прокаливали при 350°С в течение 1 ч. Перед тестированием катализатор восстанавливали в токе водорода при 200°С в течение 2 ч. После восстановления катализатор менял окраску с коричневой на серую, что свидетельствовало о восстановлении нанесенных соединений палладия.

Весовое содержание палладия в Pd/Al₂O₃ определяли с помощью атомной абсорбционной спектрометрии (AAC) на приборе «Thermo iCE 3000». Методика анализ подробно описана в работах [16, 17]. Относительная погрешность измерения содержания металлов в катализаторах с помощью AAC не превышает 10% [18].

Микрофотографии нанесенных частиц палладия получали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с разрешающей способностью 0.1 нм. Средний размер частиц определяли обработкой данных по 200–250 частицам. Идентификацию нанесенных частиц палладия проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED–2300 [14].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры палладия регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического Al K_{α} -излучения (1486.6 эВ) [19]. Запись спектров производили с использованием электронной пушки для компенсации статического заряда на гранулах катализатора. Спектры регистрировали с энергией пропускания анализатора 40 эВ с шагом 0.1 эВ. Для калибровки шкалы энергии использовали Au-фольгу с энергией связывания электронов Au $4f_{7/2} = (83.96 \pm 0.03)$ эB.

Кислотность катализатора измеряли с помощью температурно-программированной десорбции NH_3 (ТПД– NH_3) на анализаторе хемосорбции УСГА-101. Для этого 0.2 г образца помещали в кварцевый реактор и прокаливали в токе He (скорость подачи 20 мл/мин) при температуре 400°C в течение 1 ч. Реактор охлаждали до 25°C и насыщали образец парами аммиака в течение 30 мин. Адсорбированные физически формы аммиака удаляли прокаливанием в токе He при 100°C в течение 1 ч. Затем проводили линейный нагрев образца со скоростью 8°C/мин до 750°C в потоке гелия (30 мл/мин). Выделяющийся аммиак регистрировался детектором по теплопроводности.

Измерения текстурных параметров катализатора проводили на приборе «NOVA 2000» (Quantachrome Instruments, США). Перед исследованием образцы дегазировали при 300°С в течение 2 ч, помещали в прибор и записывали изотермы адсорбции и десорбции азота. Расчет удельной поверхности (S_{BET}) проводили из изотерм адсорбции в интервале $P/P_{\rm S} = 0.05 - 0.3$ с помощью уравнения Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ). Относительная погрешность определения S_{BET} составляла 7-10%. Суммарный объем пор (V_s) определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_{\rm S} = 0.99$. Объем микропор ($V_{\rm m}$) определяли t-методом. Относительная погрешность определения величин V_m и V_s составляла 5–10%. Для построения дифференциальных кривых распределения диаметра пор по объему (ДКР) использовали изотерму десорбции азота и уравнение Баррета-Джойнера-Халенды. Расчет осуществляли по программному обеспечению, входящему в комплектацию прибора. Основной размер пор (D) определяли из ДКР. Относительная погрешность определения D составляла 10-14%.

Каталитические тесты проводили на установке автоклавного типа Parr 5000 Series при подобранной ранее оптимальной температуре 275°C [8]. В стандартном опыте в реактор помещали 30 мл этанола и 5 г катализатора. Реактор продували Ar, нагревали до 275°C и проводили перемешивание смеси при 1200 об./мин. Спустя определенное время отключали перемешивание и нагрев, вскрывали реактор и проводили отбор проб газовой смеси и жидкой фракции УВ. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии (ГХ): газообразные УВ С1-С4 – на хроматографе Кристалл-4000М («Мета-хром», Россия, ПИД, колонка HP-PLOT); CO, CO₂ и H₂ – на хроматографе Кристалл-4000 («Мета-хром», Россия), детектор по теплопроводности, колонка СКТ). Качественный состав жидких органических продуктов определяли на приборах MSD 6973 («Agilent Technologies», США, ПИД, колонка HP-5MS) и Automass-150 ("Delsi Nermag", Франция, ПИД, колонка CPSil-5) с EI = 70 эВ. Количественное содержание жидких органических веществ определяли на приборе Varian 3600 («Varian», США, ПИД, колонка Хроматэк SE-30, внутренний стандарт – *н*-октан).

Конверсию этанола (α) определяли по формуле: $\alpha = (C_2H_5OH)_{\text{кон}} \cdot (C_2H_5OH)_{\text{исх}}^{-1} \times 100\%$, где $(C_2H_5OH)_{\text{кон}} -$ количество этанола в продуктах реакции, моль; $(C_2H_5OH)_{\text{исх}} -$ количество исходного этанола, моль. Селективность образования *i*-го компонента (S_i) определяли по формуле: $S_i = 0.5In_i[(C_2H_5OH)_{\text{исх}} - (C_2H_5OH)_{\text{кон}}]^{-1}$, где I -число атомов С в молекуле *i*-го компонента; $n_i -$ количество *i*-го компонента, моль; $[(C_2H_5OH)_{\text{исх}} - (C_2H_5OH)_{\text{кон}}] -$ количество в реакцию спирта, моль. Выход *i*-го компонента (ω) определяли по формуле: $\omega = \alpha S/100$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав продуктов превращения этанола на Pd/Al₂O₃

На первом этапе работы в реактор помещали 30 мл этанола и навеску катализатора, и перемешивали смесь в течение 1 ч при 275 °С. Далее перемешивание останавливали, реактор охлаждали до комнатной температуры и проводили анализ реакционной смеси. Через 1 ч находящаяся в реакторе смесь состояла из воды (0.65 мл, 0.036 моль), жидкой органической фракции (29 мл, 0.48 моль углеводородов) и газов (72 мл, 0.003 моль), что указывает на протекание каталитической конверсии этанола. Суммарное количество веществ в реакторе, измеренное спустя 1 ч реакции, составило

Состав $C_x H_y O_z$	%, ГЖХ				
$\sum (C_x H_y O_z)$	0.04 моль				
н-Бутанол	72.63				
Этоксиэтан	8.62				
н-Гексанол	6.88				
Этаналь	0.22				
Бутан	2.17				
Бут-1-ен	2.61				
Бут-2-ен-1-ол	0.87				
Бутаналь	0.43				
Бутан-2-ол	0.36				
Этилацетат	1.16				
1-Этоксибутан	0.94				
1,2-Диэтоксиэтан	0.29				
Бутилацетат	0.07				
Этоксигексан	0.07				
Прочие С ₈₊	2.68				
-					

Таблица 1. Состав жидкой органической фракции спустя 1 ч конверсии этанола на Pd/Al_2O_3

$99.5 \pm 0.6\%$	от количества	исходного	этанола,	что
указывает на	а отсутствие по	терь в ходе	катализа	ι.

Определенный с помощью ГХ состав жидких органических продуктов приведен в табл. 1.

Основной продукт смеси – бутанол, содержание которого спустя 1 ч реакции равно 72.63%. В составе жидких продуктов обнаружены следовые количества этаналя, бут-2-ен-1-ола и бутаналя (0.22–0.87%). Эти соединения являются типичными интермедиатами конверсии этанола в бутанол по механизму II [4–6]. Следовательно, есть основания полагать, что в наших условиях тестирования превращение этанола по механизму II реализуется [рис. 2, процесс (1)–(5)].

Помимо бутанола в жидких продуктах содержатся гексанол (6.88%) и этоксиэтан (8.62%). Гексанол, наиболее вероятно, образуется в ходе конденсации бутанола и этанола на активных центрах Pd/Al_2O_3 [рис. 2, процесс (6)]. Этоксиэтан получается в ходе дегидратации этанола на кислотных центрах Al_2O_3 [рис. 2, процесс (7)]. В смеси также обнаружены незначительные количества бут-1-ена, бутана, этилацетата, бутилацетата, этоксибутана, бутан-2-ола, этоксигексана, 1,2-диэтоксиэтана и алифатических углеводородов C_{8+} различного строения (табл. 1).

Количество газообразных продуктов реакции составляет 0.003 моль, что примерно на порядок меньше, чем количество продуктов, содержащих-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Таблица 2. Состав газовой фракции спустя 1 ч конверсии этанола на Pd/Al₂O₃

Состав $C_x H_y O_z$	мас. %, ГЖХ
$\sum (C_x H_v O_z)$	0.003 моль
H ₂	33.06
CO_2	28.12
Метан	27.02
Этан	3.11
Этен	0.56
Пропан	6.22
Пропен	0.52
Бутан	0.33
Бут-1-ен	0.36
СО	0.7

ся в жидкой органической фракции (0.04 моль). В составе газов преобладают водород, метан и CO_2 (табл. 2). Также в газах содержатся незначительные количества углеводородов C_2 – C_4 и CO. Вероятные реакции образования этих веществ приведены на рис. 2.

Из приведенных выше данных можно сделать вывод о том, что спустя 1 ч реакции основными продуктами конверсии этанола являются бутанол, гексанол и этоксиэтан. Анализ реакционных смесей в более длительных экспериментах позволяет сделать тот же вывод. Для установления особенностей накопления основных продуктов и расхода этанола во времени была изучена кинетика конверсии этанола в течение 5 ч непрерывной работы катализатора. Данные приведены в следующем разделе.

Кинетические закономерности конверсии этанола на Pd/Al₂O₃

Из рис. З видно, что при 275°С в интервале от 0 до 5 ч наблюдается постепенное уменьшение концентрации этанола от 17.3 до 13 моль/л. Полученный результат указывает на протекание реакций превращения этанола во всем временном интервале. В интервале от 0 до 0.5 ч кинетические кривые накопления основных продуктов удовлетворительно линеаризуются, что позволяет провести оценку начальных скоростей реакций. Обработка экспериментальных данных дает следующие величины начальных скоростей образования субстратов: бутанол (1.6 моль·л⁻¹·ч⁻¹); этоксиэтан (0.2 моль·л⁻¹·ч⁻¹); гексанол (0.1 моль·л⁻¹·ч⁻¹).

При переходе от 0.5 до 3 ч процесс накопления бутанола начинает замедляться и в интервале от



Рис. 2. Превращение этанола в присутствии Pd/Al₂O₃ (маршруты реакций составлены по данным табл. 1 и 2).



Рис. 3. Кинетические кривые расхода этанола (1) и накопления основных продуктов конверсии этанола: (2) бутанол, (3) Гексанол, (4) этоксиэтан. Условия: $V(C_2H_5OH) = 30$ мл; $m(Pd/Al_2O_3) = 5$ г; $T = 275^{\circ}C$.

3 до 5 ч практически останавливается (рис. 3). Оценка скорости образования бутанола в интервале от 3 до 5 ч дает величину 0.02 моль $\cdot n^{-1} \cdot q^{-1}$, что примерно в 80 раз меньше начальной скорости образования бутанола. Изменение концентрации гексанола от времени описывается схожей зависимостью: в интервале от 0.5 до 3 ч происходит накопление субстрата, далее процесс резко замедляется (рис. 3).

Наблюдаемые особенности кинетики образования бутанола и гексанола можно объяснить, предположив дезактивацию металлических и/или кислотных центров катализатора $Pd^0-Al_2O_3$, которые необходимы для конверсии этанола в обсуждаемые α-спирты [рис. 2, процессы (1)–(5) и процесс (6)]. В отличие от бутанола и гексанола, кривая накопления этоксиэтана демонстрирует увеличение концентрации субстрата во всем временном интервале от 0 до 5 ч. Полученные данные можно объяснить,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

предположив, что необходимые для конверсии этанола в этоксиэтан кислотные центры Al_2O_3 не претерпевают существенных изменений в ходе катализа [рис. 2, процесс (7)]. В результате ингибирование процесса образования простого эфира во времени не происходит.

Результаты анализа кинетических кривых накопления основных продуктов реакции конверсии этанола (рис. 3) согласуются с данными последовательных циклов тестирования одной и той же навески катализатора (рис. 4).

Так, в 1-м цикле тестирования Pd/Al_2O_3 выход бутанола, гексанола и этоксиэтана за 5 ч работы катализатора составляет 16, 0.88 и 3.92%, соответственно. Во 2-м цикле выход бутанола и гексанола уменьшается на 2 порядка, а выход этоксиэтана сохраняется неизменным. В 3-м цикле выход этоксиэтана тот же, что и в первых двух циклах тестирования, при этом в 3-м цикле выход бутанола и гексанола уменьшается уже на 3 порядка. В 4-м цикле активность катализатора в синтезе бутанола и гексанола перестает меняться и составляет примерно 0.1% от начальной активности катализатора в конверсии этанола в бутанол и гексанол.

Из приведенных выше данных следует, что спустя 4 последовательных цикла тестирования навеска Pd/Al_2O_3 полностью теряет активность в превращении этанола в целевой продукт (бутанол). Для выявления причин дезактивации Pd/Al_2O_3 была изучена структура исходного катализатора и отработанного катализатора после 4-го цикла тестирования. Далее была проведена проверка вероятных моделей дезактивации.

Возможные причины дезактивации нанесенного палладиевого катализатора

Дезактивация за счет изменения пористой структуры Pd/Al_2O_3 . В ходе интенсивного перемешивания (1200 об./мин) гранулы Pd/Al_2O_3 трутся друг об друга и стенки реактора. С течением времени механическое трение может приводить к изменению внутренней структуры катализатора и, в частности, к сужению пор [20]. Так как размер пор определяет скорость диффузии субстратов к активным центрам и от активных центров [3], то при их сужении диффузия становятся более энергозатратным процессом, что приводит к уменьшению скорости каталитической реакции. В предельном случае сужение пор может приводить к инкапсуляции

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 4. Выход продуктов в 4-х циклах тестирования одной навески катализатора [цикл – $V(C_2H_5OH) = 30$ мл; $m(Pd/Al_2O_3) = 5$ г; T = 275 С; $\tau = 5$ ч]; а также выход продуктов в 1-м и 2-м цикле тестирования одной навески катализатора с добавкой моноксида углерода [цикл – $V(C_2H_5OH) = 30$ мл; $m(Pd/Al_2O_3) = 5$ г; T = 275 °C; $\tau = 5$ ч; $v(CO) = 1 \times 10^{-4}$ моль).

нанесенного металла в объеме носителя с полной блокировкой доступа последнего субстратам реакции.

Если модель дезактивации за счет изменения пористой структуры Pd/Al_2O_3 верна, то должны наблюдаться существенные отличия в следующих параметрах исходного и отработанного катализатора: удельная поверхность, размер пор и суммарный объем пор. Для измерения этих величин было проведено исследование методом низкотемпературной адсорбции N_2 . Изотермы сорбции-десорбции N_2 для исходного и отработанного катализатора приведены на рис. 5.

По классификации IUPAC [21] полученные для обоих образцов изотермы относятся к изотермам IV типа. Изотермы содержат петлю капиллярно-конденсационного гистерезиса, что указывает на наличие у исследуемых материалов пористой структуры. По классификации Де Бура, форма петли гистерезиа для обоих образцов близка к типу A, который характерен для материалов с цилиндрическими порами. В целом процессы сорбции и десорбции N₂ на исходном и отработанном образце отличаются незначительно (рис. 5). Результаты обработки изотерм приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что для исходного катализатора удельная поверхность ($S_{\rm EЭT}$) составляет 162 м²/г, основной тип пор – мезопоры размером 3–10 нм, суммарный объем ($V_{\rm s}$) пор равен 0.525 мл³/г, объем



Рис. 5. Изотермы сорбции-десорбции N₂: (а) исходный катализатор; (б) катализатор после 4-го цикла тестирования.

микропор ($V_{\rm M}$) составляет 0.001 мл³/г. В рамках погрешности измерений, отработанный катализатор характеризуется тем же размером пор и величинами $S_{\rm BET}$ $V_{\rm s}$ и $V_{\rm M}$ (табл. 3).

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в ходе катализа пористая структура катализатора не претерпевает явных изменений, поэтому рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивация за счет блокировки кислотных иентров Al_2O_3 . Взаимодействие Al_2O_3 с кислородсодержащими интермедиатами конверсии этанола (рис. 2) может приводить к формированию устойчивых комплексов типа Al^{3+} ...O–RH [20, 22, 23]. С течением времени содержание таких комплексов на поверхности катализатора может стать выше, чем концентрация кислотных центров Льюиса Al^{+3} , участвующих в стадиях альдолной конденсации и дегидратации в цепочке синтеза из этанола бутанола [рис. 2, процессы (2) и (3)]. Очевидно, что в этом случае будет наблюдаться снижение скорости всего целевого процесса. Если модель дезактивации за счет блокировки активных центров Al₂O₃ верна, то должны наблюдаться отличия в параметрах кислотности исходного и отработанного катализатора. Для измерения этой величины был использован метод TПД-NH₃. Профили TПД-NH₃ для исходного и отработанного образца приведены на рис. 6.

Форма профилей идентична, что указывает на близкий качественный состав активных центров Al_2O_3 как в исходном, так и отработанном катализаторе. Рассчитанная интегральная кислотность исходного образца равна 230 мкмоль/г (табл. 3). Кислотность отработанного образца равна 232 мкмоль/г. С учетом погрешности измерений можно сделать вывод об одинаковой кислотности обоих образцов. Следовательно, рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации Pd/Al_2O_3 не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивация за счет удаления Pd с поверхности Pd/Al₂O_{3.} Взаимодействие фаз палладия с органическими продуктами конверсии этанола (рис. 2) может приводить к образованию растворимых соединений Pd (коллоидным частицам Pd), с

Образец катализатора	S _{ВЕТ} , м ² /г	<i>D</i> , нм	$V_{\rm s}$, мл ³ /г	V _м , мл ³ /г	[AS], мкмоль/г	[Pd] _V , мас. %	[Pd] _s , ат. %	<i>D</i> _{Pd} , нм	Pd 3 <i>d</i> _{5/2} , эВ
Исходный	162	3-10	0.525	0.001	230	0.09	0.1	9	335.1
Отработанный	160	3-10	0.534	0.001	232	0.1	0.1	9	335.1

Таблица 3. Структурные параметры исходного и отработанного (4 цикла) катализатора^а

^а S_{BET} – удельная поверхность по БЭТ, D – основной размер пор, V_s – суммарный объем пор по азоту, $V_{\text{м}}$ – объем микропор, [AS] – относительная кислотность по NH₃, [Pd]_V – содержание металла в объеме катализатора, [Pd]_s – содержание металла на поверхности катализатора, D_{Pd} – средний размер частиц Pd; Pd 3 $d_{5/2}$ – энергия связывания электронов.



Рис. 6. Профили ТПД-NH₃ исходного (*1*) и отработанного (*2*) катализаторов.

последующим переходом фаз Pd из катализатора в объем реактора. Примеры такого типа процессов описаны в [22, 23]. Очевидно, что при вымывании Pd из Pd/Al₂O₃, число необходимых для катализа дегидрирования этанола центров будет уменьшаться [рис. 2, процесс (1)], что должно приводить к снижению скорости конверсии этанола в бутанол.

Если модель дезактивации за счет удаления Pd из катализатора верна, то должны наблюдаться отличия в следующих параметрах исходного и отработанного катализатора: весовое и поверхностное содержание Pd. Для оценки этих величин с помощью метода AAC была измерена концентрация металла в растворе навески катализатора известной массы (рис. 7а), а по обзорным спектрам РФЭС (рис. 7б) вычислена концентрация металла на поверхности гранул катализатора.

Полученные значения концентраций приведены в табл. 3. Оказалось, что исходный и отработанный катализатор содержат одинаковое количество как объемного, так и поверхностного палладия (табл. 3). Следовательно, рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации Pd/Al₂O₃ не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивация за счет изменения степени окисления Pd. Известно, что наибольшую активность в процессах дегидрирования и гидрирования проявляют восстановленные фазы палладия [15, 24, 25]. Окисление палладия в составе навески катализатора (например, за счет кислорода, адсорбированного в порах носителя) может приводить к уменьшению скоростей дегидрирования этанола [рис. 2, процесс (1)] и гидрирования целевых интермедиатов реакции [рис. 2, процессы (4) и (5)]. В результате скорость конверсии этанола в бутанол будет так же уменьшаться.

Если модель дезактивации за счет изменения электронного строения палладия верна, то должны наблюдаться отличия в РФЭ-спектрах остовных электронов Pd 3*d* исходного и отработанного образца [14, 26]. Для записи этих спектров был использован метод РФЭС. Спектры приведены на рис. 8.

Видно, что РФЭ-спектры содержат характерный для палладия дублет пиков Р
d $3d_{5/2}$ и Рd $3d_{3/2}$ с па-



Рис. 7. Калибровочная прямая ААС с экспериментальными значениями концентрации Pd (a) и обзорные РФЭ-спектры, полученных с поверхности катализаторов (б).

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 8. РФЭ-спектры Pd 3*d* для исходного (*1*) и отработанного (*2*) катализатора.

раметром спин-орбитального расщепления 5.3 эВ. Форма пиков ассиметричная, что характерно для пиков Pd 3d нуль-валентного металла. Энергия связывания электронов Pd $3d_{5/2}$ в спектре исходного и отработанного катализатора равна 335.3 ± 0.1 эВ (рис. 8). Полученное значение энергии связывания является типичным для нанесенных на оксид алюминия фаз металлического палладия [14, 26]. Следовательно, можно сделать вывод о том, что рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации Pd/Al₂O₃ не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивация за счет спекания фаз Pd. Нагрев катализатора может приводить к агрегации нанесенных фаз палладия, что в свою очередь приводит к уменьшению активных центров Pd в объеме реактора [22, 23]. Если модель дезактивации за счет укрупнения нанесенных фаз палладия в Pd/Al₂O₃ верна, то должны наблюдаться отличия в гистограммах распределения частиц палладия и среднем размере частиц для исходного и отработанного образца. Для измерения этих параметров был использован метод ПЭМ.

Типичные микрофотографии частиц Pd и гистограммы распределения частиц по размерам приведены на рис. 9. Из рисунка видно, что фазы палладия представляют собой темные округлые частицы, хорошо контрастирующие с серым фоном носителя. Исходный образец содержит частицы от 2 до 18 нм. Средний размер частиц Pd равен 9±2 нм. Гистограмма распределения частиц по размеру для отработанного образца содержит фракции частиц от 2 до 18 нм. Средний размер частиц



Рис. 9. Микрофтографии ПЭМ Pd/Al_2O_3 : а, б – частицы Pd в исходном образце; в – гистограммы распределеня частиц Pd по размерам в исходном (1) и отработанном (2) катализторе.

Pd в отработанном образце составляет 9±2 нм. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что рассматриваемая в настоящем разделе модель дезактивации Pd/Al₂O₃ не реализуется в наших условиях тестирования.

Дезактивации за счет взаимодействия фаз Pd с моноксидом углерода. Ранее авторы работ [9, 10] отмечали низкую стабильность Ni-катализаторов конверсии этанола в бутанол. При этом в составе продуктов конверсии на Ni-катализаторах были обнаружены предшественники кокса (C_2H_2 , CH_4 и CO). В результате авторы [9, 10] выдвинули гипотезу о дезактивации катализатора за счет сорбции кокса на фазах Ni. Аналогичную модель дезактивации следует проверить и в нашем случае, т.к. газовая фракция продуктов конверсии этанола на Pd/Al₂O₃ содержала как CH₄, так и CO (табл. 1) в количествах, сопоставимых с количеством палладия в навеске катализатора.

Известны следующие реакции образования кокса: $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ и $2CO \rightarrow CO_2 + C$ [4, 27]. Конверсия CH₄ в C протекает при 600-800°C, что значительно выше температуры нашего каталитического теста (275°С). Следовательно, этот канал образования кокса можно с высокой долей вероятности исключить из рассмотрения. В отличие от метана конверсия СО в С протекает уже при 245°С [27], что делает СО наиболее вероятным предшественником кокса в нашем случае (рис. 2, процесс (16)). Стоит также отметить, что даже при относительно низкой скорости конверсии СО при 275°С молекулы СО все равно следует рассматривать в качестве потенциального яда, который будет блокировать активные центры Pd за счет формирования прочных комплексов Pd-CO [28, 29].

Ввиду малого количества металла в навеске катализатора (4.7×10^{-5} моль) уже следовые количества отложений кокса могут существенно снизить активность Pd/Al₂O₃ и привести к его дезактивации. Достоверно измерить прирост сверхмалых количеств фаз углерода на катализаторе (тем более после его участия в превращениях органических интермедиатов реакции) проблематично. Та же проблема возникает при количественном анализе адсорбированных молекул СО. Поэтому в настоящей работе проверку модели дезактивации Pd/Al₂O₃ за счет отложения кокса и/или сорбции CO на активных центрах Pd проводили методом предварительного отравления.

Суть проверочного эксперимента заключалась в следующем. В автоклав с этанолом и исходным Pd/Al₂O₃ добавляли 1 × 10⁻⁴ моль CO, что сопоставимо с общим количеством палладия в навеске Pd/Al₂O₃. Далее проводили два цикла тестирования и анализировали состав продуктов. Из рис. 4 видно, что уже в 1-м цикле выход продуктов на отравленном до реакции катализаторе в 16 раз ниже, чем при конверсии этанола с исходным Pd катализатором. Во 2-м цикле тестирования отравленный до реакции Pd катализатор полностью теряет свою активность. Таким образом, выделяющийся в ходе целевого процесса моноксид углерода [рис. 2, процесс (15)] можно рассматривать в качестве основного источника дезактивации Pd-содержащих катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что катализатор Pd/Al₂O₃ (Pd = 0.1 мас. %) обладает высокой начальной активностью в конверсии этанола в бутанол при 275°С. Спустя 10 ч работы Pd/Al₂O₃ теряет более 99% своей начальной активности. На основании структурных исследований выполнена проверка вероятных механизмов дезактивации, включая отравление за счет сорбции на катализаторе молекул СО; спекание фаз Pd при нагреве; вымывание фаз Pd из гранул катализатора; изменение электронного состояния активных центров Pd; изменение пористой структуры катализатора; блокировка активных центров Al₂O₃. Установлено, что основной причиной дезактивации являются выделяющиеся в ходе побочного процесса декарбонилирования молекулы СО, которые могут, как блокировать активные центры Pd за счет формирования прочных комплексов Pd-CO, так и вступать в реакцию диспропорционирования СО с образованием на фазах Рd углеродных отложений.

Полученные в настоящем исследовании знания можно использовать для разработок Pd-катализаторов с высокой стабильностью работы. Например, для подавления сорбции СО можно использовать лиганд-эффект в биметаллических системах Pd-M (M=Fe, Ni, Co, Zn, Cu). Известно, что металлы Мявляются модификатором электронной структуры Pd. которые согласно [30, 31] смещают положение центра *d*-зоны Pd вниз от уровня Ферми, что приводит к снижению энергии связывания СО с Pd. Таким $Pd-Fe/Al_2O_3$, образом. системы $Pd-Co/Al_2O_3$, $Pd-Ni/Al_2O_3$, $Pd-Cu/Al_2O_3$, $Pd-Zn/Al_2O_3$, Pd-Ce/Al₂O₃ должны проявлять большую устойчивость к отравлению СО и демонстрировать стабильную и высокую активность в конверсии этанола в бутанол. Альтернативным подходом к созданию стабильных катализаторов может стать использование менее дисперсных фаз Pd, т.к. при увеличении размера частиц энергия связывания CO с Pd уменьшается [30]. Апробация этих и других подходов к созданию высокоселективных и стабильных катализаторов конверсии этанола будут проведены в наших дальнейших исследованиях.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Эзжеленко Д.И. – проведение исследования методом ААС, низкотемпературной адсорбции N₂,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

415

обсуждение результатов, подготовка иллюстративного материала статьи.

Николаев С.А. – концептуализация, проведение исследования методом ПЭМ, РФЭС, обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

Чистяков А.В. – проведение каталитических тестов, анализ состава продуктов методом ГЖХ, ГХ-МС, обсуждение результатов.

Чистякова П.А. – проведение исследования ТПД-NH₃, обсуждение результатов.

Цодиков М.В. – обсуждение результатов, подготовка текста статьи.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Эзжеленко Дарья Игоревна, ORCID: http://orcid. org/0000-0003-2218-8254

Николаев Сергей Александрович, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-9091-3537

Чистяков Андрей Валерьевич, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-4443-7998

Чистякова Полина Александровна, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-3251-7181

Цодиков Марк Вениаминович, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-8253-2945

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-90011.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центра Коллективного Пользования МГУ «Нанохимия и наноматериалы» К.И. Маслакову, С.В. Максимову и С.В. Дворяку за помощь в изучении образцов с использованием оборудования, приобретенного в соответствии с Программой развития МГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Dagle R.A., Winkelman A.D., Ramasamy K.K., Dagle V.L., Weber R.S. Ethanol as a renewable building block for fuels and chemicals // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020. V. 59. № 11. P. 4843–4853. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05729
- Sun J., Wang Y. Recent Advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals // ACS Catalysis. 2014. V. 4. № 4. P. 1078–1090. https://doi.org/10.1021/cs4011343
- Crabbe E., Nolasco-Hipolito C., Kobayashi G., Sonomoto K., Ishizaki A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties // Process Biochemistry. 2001. V. 37. № 1. P. 65–71. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00178-9
- Gabriëls D., Hernández W.Y., Sels B., Voort P.V.D., Verberckmoes A. Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization // Catalysis Science & Technology. 2015. V. 5. P. 3876–3902. https:// doi.org/10.1039/C5CY00359H
- Kozlowski J.T., Davis R.J. Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols // ACS Catalysis. 2013. V. 3. № 7. P. 1588–1600. https://doi.org/10.1021/ cs400292f
- Riittonen T., Toukoniitty E., Madnani D.K., Leino A.-R., Kordas K., Szabo M., Sapi A., Arve K., Wärnå J., Mikkola J.-P. One-pot liquid-phase catalytic conversion of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide — the effect of the active metal on the selectivity // Catalysts. 2012. V. 2. P. 68–84. https://doi.org/10.3390/catal2010068
- Marcu I.-C., Tanchoux N., Fajula F., Tichit D. Catalytic conversion of ethanol into butanol over M-Mg-Al mixed oxide catalysts (M = Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors // Catalysis Letters. 2013. V. 143. P. 23–30. https://doi.org/10.1007/s10562-012-0935-9
- Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Ezzgelenko D.I. The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of suband supercritical ethanol to butanol // J. of Catalysis. 2019. V. 369. P. 501–517. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2018.11.017
- Jiang D., Wu X., Mao J., Ni J., Li X. Continuous catalytic upgrading of ethanol to n-butanol over Cu–CeO₂/AC catalysts // Chemical Communications. 2016. V. 52. P. 13749–13752. https://doi.org/10.1039/C6CC05860D
- Sun Z., Vasconcelos A.C., Bottari G., Stuart M.C.A., Bonura G., Cannilla C., Frusteri F., Barta K. Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the Guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2017. V. 5. № 2. P. 1738–1746. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02494
- Cosimo J.I. Di, Diez V.K., Xu M., Iglesia E., Apesteguía C.R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides // Journal of Catalysis. 1998. V. 178. № 2. P. 499–510. https://doi.org/10.1006/ jcat.1998.2161
- 12. Ndou A.S., Plint N., Coville N.J. Dimerization of ethanol to butanol over solid-base catalysts // Applied Catalysis

A: General. 2003. V. 251. № 2. P. 337–345. https://doi. org/10.1016/S0926-860X(03)00363-6

- Dai J., Zhang H. Recent advances in selective C–C bond coupling for ethanol upgrading over balanced Lewis acid-base catalysts // Science China Materials. 2019.
 V. 62. P. 1642–1654. https://doi.org/10.1007/s40843-019-9454-x
- Nikolaev S.A., Golubina E.V., Shilina M.I. The effect of H₂ treatment at 423–573 K on the structure and synergistic activity of Pd–Cu alloy catalysts for low-temperature CO oxidation // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 208. P. 116–127. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.038
- Николаев С.А., Кротова И.Н. Парциальное гидрирование фенилацетилена на золото- и палладий-содержащих катализаторах // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 442–448 [Nikolaev, S.A., Krotova I.N. Partial hydrogenation of phenylacetylene over gold- and palladium-containing catalysts // Petroleum Chemistry. 2013. V. 53. № 6. Р. 394–400]. https://doi.org/10.1134/S0965544113050071
- 16. Николаев С.А., Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Кротова И.Н., Эзжеленко Д.И. Синергетический эффект золота и меди в превращении этанола в линейные α-спирты // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 502–508 [Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Krotova I.N., Ezzgelenko D.I. Synergistic effect of gold and copper in the catalytic conversion of ethanol to linear α-alcohols // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 5. Р. 730–737]. https://doi. org/10.1134/S0965544116080120
- 17. Zanaveskin K.L., Lukashev R.V., Makhin M.N., Zanaveskin L.N. Hydrothermal preparation of porous materials from a rutile–quartz concentrate // Ceramics International. 2014. V. 40. № 10. P. 16577–16580. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.08.013
- Tjurina L.A., Smirnov V.V., Potapov D.A., Nikolaev S.A., Esipov S.E., Beletskaya I.P. Synthesis of cluster alkyl and aryl Grignard reagents in solution // Organometallics. 2004. V. 23. № 6. P. 1349–1351. https://doi.org/10.1021/ om030633x
- 19. Наумкин А.В., Васильков А.Ю., Волков И.О., Смирнов В.В., Николаев С.А. Фотоэлектронные спектры и строение композитов, полученных иммобилизацией наночастиц Аи, Ni и Au+Ni из коллоидных растворов в триэтиламине на SiO₂ // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 445–449 [Naumkin A.V., Vasil'kov A.Yu., Volkov I.O., Smirnov V.V., Nikolaev S.A. X-ray photoelectron spectra and structure of composites prepared via deposition of Au, Ni, and Au+Ni nanoparticles on SiO₂ from colloidal solutions in trimethylamine // Inorganic Materials. 2007. V. 43. № 4. Р. 381–385]. https://doi.org/10.1134/S0020168507040103
- Argyle M.D., Bartholomew C.H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review // Catalysts. 2015. V. 5. № 1. P. 145–269. https://doi.org/10.3390/ catal5010145
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscow L., Pierotti R.A., Rouquérol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and po-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

rosity // Pure and Applied Chemistry. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619. https://doi.org/10.1351/pac198557040603

- 22. Sádaba I., Granados M.L., Riisager A., Taarning E. Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions // Green Chemistry. 2015. V. 17. № 8. P. 4133–4145. https://doi.org/10.1039/C5GC00804B
- Besson M., Gallezot P. Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions // Catalysis Today. 2003. V. 81. № 4. P. 547–559. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00153-6
- 24. Andrade M.A., Martins L.M.D.R.S. Supported palladium nanocatalysts: recent findings in hydrogenation reactions // Processes. 2020. V. 8. Article № 1172. https://doi. org/10.3390/pr8091172
- 25. *Zhu M., Xu L., Du L.*, An Y., Wan C. Palladium supported on carbon nanotubes as a high-performance catalyst for the dehydrogenation of dodecahydro-*n*-ethylcarbazole // Catalysts. 2018. V. 8. № 12. Article № 638. https://doi. org/10.3390/catal8120638
- Ivanova A.S., Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Danilova I.G., Plyasova L.M., Polukhina I.A., Boronin A.I. Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // Applied Catalysis. B: Environomental. 2010. V. 97. № 1–2. P. 57–71. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.024
- Senanayake S.D., Zhou J., Baddorf A.P., Mullins D.R. The reaction of carbon monoxide with palladium supported on cerium oxide thin films // Surface Science. 2007. V. 601. № 15. P. 3215–3223. https://doi. org/10.1016/j.susc.2007.05.037
- Royer S., Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides // ChemCatChem. 2011. V. 3. № 1. P. 24–65. https://doi.org/10.1002/ cctc.201000378
- Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов // Успехи Химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718–732 [Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M. Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: synergetic effects and structural organization of the active components // Russian Chemical Reviews. 2014. V. 83. № 8. P. 718–732]. http://dx.doi.org/10.1070/RC2014v-083n08ABEH004432
- Hammer B., Nørskov J.K. Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts // Advances in Catalysis. 2000. V. 45. P. 71–129. https://doi. org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4
- Chen J., Li Y., Lu N., Tian C., Han Z., Zhang L., Fang Y., Qian B., Jiang X., Cui R. Nanoporous PdCe bimetallic nanocubes with high catalytic activity towards ethanol electro-oxidation and the oxygen reduction reaction in alkaline media // J. of Materials Chemistry A. 2018. V. 6. № 46. P. 23560–23568. https://doi.org/10.1039/ C8TA08445A

УДК 542.973:662.75

СОВМЕЩЕННЫЙ СИНТЕЗ И ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Со/SiO₂+ZSM-5+Al₂O₃, ПРОМОТИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ

© 2021 г. Р. Е. Яковенко^{1,*}, И. Н. Зубков¹, В. Г. Бакун¹, А. П. Савостьянов¹

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Ростовская обл., Новочеркасск, 346428 Россия *E-mail: jakovenko39@gmail.com

> Поступила в редакцию 12 мая 2020 г. После доработки 1 февраля 2021 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

Изучено влияние способа введения никеля на свойства гибридного кобальтового катализатора в совмещенном процессе синтеза Фишера–Тропша и гидрооблагораживания полученных продуктов. При температуре 240°C, давлении 2 МПа и объемной скорости подачи синтез-газа 1000 ч⁻¹ проведено сравнение каталитических показателей, определены углеводородный и фракционный состав продуктов, характеристики полученных топливных фракций. Установлено, что при введении никеля наибольшей гидрирующей способностью отличается катализатор с никельсодержащим цеолитным компонентом, полученным методом ионного обмена, изомеризующей – Co/SiO₂ + Ni(i)/HZSM-5 + Al₂O₃ с металлическим компонентом, формирующимся при совместном введении кобальта и никеля.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша, гидрооблагораживание, гибридный кобальтовый катализатор, никель, состав продуктов, промотирование, свойства топлива

DOI: 10.31857/S0028242121030138

В настоящее время все более актуальным становится поиск альтернативных способов получения моторных топлив из ненефтяного сырья. Один из таких способов – технология GTL – переработка природного или попутного нефтяного газа в синтетические жидкие топлива (СЖТ) [1, 2]. Ключевой стадией в технологии GTL является синтез Фишера-Тропша (ФТ) – сложный каталитический процесс, который из смеси СО и Н₂ (синтез-газ) позволяет получать широкий спектр углеводородов (УВ): C₁-C₄ (углеводородный газ), C₅-C₁₀ (бензиновая фракция), С11-С18 (дизельная фракция) С₁₉-С₃₄ (парафин или мягкий воск) и С₃₅₊ (церезины или тяжелый воск). Протекает синтез ФТ на гетерогенных катализаторах, содержащих металлы VIII группы (железо, кобальт, никель или рутений), и включает сложную совокупность последовательных и параллельных превращений [3].

Однако коммерчески востребованными на практике по-прежнему остаются катализаторы на ос-

нове железа и кобальта. В условиях повышенного давления и температуры на железных катализаторах образуются в основном алкены, при повышенной скорости подачи синтез-газа – спирты [3, 4]. Продуктами синтеза на традиционных катализаторах Φ T на основе кобальта (Co/SiO₂, Co/Al₂O₃, Co/TiO₂) большей частью являются *н*-алканы, выход и состав которых напрямую зависят от условий процесса [4, 5]. Большое количество *н*-алканов в топливных фракциях (С5-С18) обуславливает низкое октановое число бензиновой фракции по исследовательскому методу (ОЧИ 60) и не соответствующие нормам низкотемпературные свойства дизельной фракции (температура помутнения +5°С). Для увеличения доли разветвленных алканов в топливных фракциях применяют гидрооблагораживание широкой фракции углеводородов, которое проводят на цеолитных катализаторах в среде водорода при давлении 3-6 МПа [6].

В настоящее время для получения топливных фракций с высокими эксплуатационными характеристиками в одну стадию из СО и Н₂ разрабатываются бифункциональные (гибридные) катализаторы [7–9], которые объединяют в себе функции синтеза УВ (гидрирующие металлы) и их гидрооблагораживания (цеолиты или цеолитоподобные структуры, в условиях синтеза ФТ обладающие потенциалом для олигомеризации, гидрокрекинга, изомеризации, ароматизации и гидрирования УВ [10, 11]). Рассматривается комплекс технологических проблем, связанных с созданием и применением различных форм катализаторов (составных или структурированных) [12], классифицируемых по типу контакта между центрами синтеза ФТ и кислотными активными центрами на трех уровнях – реактор, частица катализатора и активная фаза [12–17]. По типу контактирования активных центров и способу приготовления выделяют группы нанесенных [10, 18–25], капсулированных [10, 26, 27] и смешанных катализаторов, различающихся способом загрузки смеси гранул катализатора [18, 19, 26, 28, 29] или являющихся гранулированной смесью компонентов и связующих веществ [30, 31]. Как отмечается в большинстве работ, эффективность получения компонентов топливных фракций хорошо коррелирует с близостью центров синтеза ФТ и кислотных участков и корректируется промотитрованием.

Ранее нами был разработан гибридный катализатор одностадийного синтеза УВ топливных фракций из СО и H₂ [32, 33]. Он представляет собой каталитическую систему, полученную смешением и последующим формованием порошков кобальтоалюмосиликагелевого катализатора синтеза ФТ [34], цеолита HZSM-5 [35] и бемита. Синтетическая нефть, полученная на данном катализаторе, содержит большое количество алкенов (> 40%), которые негативно влияют на эксплуатационные свойства моторных топлив. Снизить долю ненасыщенных УВ возможно путем добавления в катализатор дополнительных гидрирующих компонентов, например Pt, Pd, Ni. Наиболее привлекательным компонентом, в силу его доступности и дешевизны, является никель. Однако, в синтезе ФТ он проявляет собственную активность, катализируя в основном реакции с образованием легких УВ С₁-С₄. Важным остается определение способа введения никеля в гибридный катализатор, при котором он будет селективно гидрировать ненасыщенные УВ

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

и при этом практически не участвовать в реакциях синтеза ФТ.

Известно, что никель непригоден для получения длинноцепочечных УВ в синтезе ФТ, а образование карбонилов металла чаще всего рассматривается как основная причина активности никеля в реакции метанирования [36]. Условия эксплуатации большинства никелевых катализаторов на практике, как указывают авторы обзора об использовании никеля в качестве катализатора и промотора ФТ [37], весьма далеки от оптимальных параметров синтеза ФТ. Тем не менее, появление новых научных задач и экспериментальных возможностей актуализирует эту тематику исследований [38, 39]. Подбираются новые методы приготовления и активации катализаторов, условия эксплуатации, при которых образуются продукты заданного углеводородного состава, разрабатываются новые катализаторы, в том числе промотированные никелем. Рассматриваются биметаллические системы для селективного получения топливных смесей при меньшем количестве стадий [40, 41] или кобальт-никелевые на основе силикагеля, как перспективные в качестве компонентов бифункциональных катализаторов [42, 43], а также гибридные, например в виде кобальтсодержащего компонента и катализатора Ni/ZSM-5 в форме смешанного слоя или при послойной загрузке катализатора [44].

Цель настоящей работы — исследование влияния способа введение никеля в гибридный катализатор $Co/SiO_2 + ZSM-5 + Al_2O_3$ на его активность и селективность в совмещенном процессе синтеза и гидрооблагораживания УВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Гибридные катализаторы готовили смешением порошков (<100 мкм) кобальтсодержащего (35 мас. %) и цеолитсодержащего ZSM-5 в Н-форме (30 мас. %) [35] компонентов катализаторов, а также связующего вещества – бемита ТН 80 (35 мас. %) компании «Sasol»; цеолитсодержащий компонент производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов». Для пластификации смеси порошков использовали водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля с азотной кислотой (раствор азотной кислоты готовили внесением

Катализатор		Концентра	ния. мас. %	Размер		
	Состав катализатора			Н	$D^{\mathrm{a}},\%$	
	-	Ni	Co	Co ₃ O ₄	Co ⁰	
1	$Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$	_	7.4	14.5	10.8	8.9
2	$Co-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$	1.0	7.0	15.3	11.5	8.4
3	$Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$	1.1	7.2	13.1	9.8	9.8
4	$Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$	0.3	7.1	14.0	10.4	9.2

Таблица 1. Физико-химические свойства катализаторов

 ${}^{a}D^{*}$ – дисперсность металлического кобальта (Co⁰).

1–2 мл азотной кислоты концентрацией 65 мас. % в 90–100 мл дистиллированной воды на 100 г смеси порошков; триэтиленгликоль вводили, исходя из объемного соотношения в смеси азотная кислота : триэтиленгликоль = 1 : 3). Гранулы катализаторов формовали методом экструзии, сушили 24 ч при комнатной температуре, 4 ч при температуре 80°С, 3 ч – при 100–150°С, затем прокаливали 4 ч при 400°С. Готовые гранулы катализаторов измельчали до частиц размером 1–2 мм. Полученные катализаторы соответствовали составу, мас. %: кобальт и промоторы – 36.6; цеолит HZSM-5 и никель – 36.6; $Al_2O_3 - 26.8$.

Гибридный исходный катализатор 1 соответствовал составу $Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$. В состав промотированных катализаторов никель вводили тремя способами: совместной пропиткой силикагеля нитратами кобальта и никеля при приготовлении кобальтсодержащего компонента (образец 2: $Co-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$); пропиткой цеолита HZSM-5 раствором нитрата никеля (образец 3: $Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$); ионным обменом аммонийной формы цеолита ZSM-5 раствором нитрата никеля (образец 4: $Co-Al_2O_3/SiO_2 +$ $Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$).

Кобальтсодержащие компоненты катализаторов – Co/SiO₂ (20.3–21.1 мас. % Со с добавкой 1.0 Al₂O₃ мас. %) [34], разработанные для синтеза длинноцепочечных углеводородов, и Co–Ni/SiO₂ (20.0 мас.% Со и 1,0 мас.% Ni) готовили методом пропитки силикагеля марки КСКГ (ГОСТ 3956-76) производства ООО «Салаватский катализаторный завод» пропиточным раствором нитрата кобальта концентрацией 55%. Первый из них использовали для приготовления катализаторов 1 и 2, второй – 3 и 4 соответственно, табл. 1. При введении алюминия или никеля совместно с кобальтом в пропиточный раствор нитрата кобальта добавляли нитрат алюминия или никеля из расчета концентрации соли по 1.0 мас. % Al_2O_3 и Ni. Пропитку силикагеля осуществляли в течение 0.5 ч при температуре 70–80°С. После пропитки избыток раствора удаляли, а гранулы влажного катализатора подвергали термообработке по режиму: 80°С – 4 ч, 100–150°С – 3 ч, 350°С – 4 ч.

Пропитку и термообработку цеолита HZSM-5 осуществляли по методике, описанной выше, используя 10%-ный раствор нитрата никеля. Ионный обмен аммонийной формы цеолита проводили 0.5 М раствором нитрата никеля по стандартной методике [45] в течении 4 ч при 60°С и постоянном перемешивании. После ионного обмена раствор отфильтровывали, а цеолит промывали дистиллированной водой с температурой 60°С. Влажный порошок цеолита HZSM-5 подвергали термообработке по режиму: 80°С – 1 ч; 150°С – 4 ч, 500°С – 4 ч.

Исследования физико-химических и каталитических свойств. Содержание кобальта и никеля в катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА) на спектрометре ARLQUANT'X (Thermo Scientific, Швейцария) при следующих условиях: среда – воздух, тефлоновая подложка, эффективная площадь облучения 48.99 мм².

Рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов производили на дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA Powder Diffractometer с монохроматизированным Cu K_{α} -излучением методом сканирования по точкам (шаг 0.01°, время накопления в точке 2 с) в интервале 2 θ от 5° до 80°. Определение качественного фазового состава было выполнено с помощью PDF-2 [46] в программном комплексе Crystallographica.

Обработку рентгенограмм проводили в программе FullProf, расчет среднего размера частиц Co_3O_4 [$d(Co_3O_4)$, нм] для характеристической линии со значением 20 равным 36.8° – по уравнению Шеррера [47]:

$$d(\operatorname{Co}_3\operatorname{O}_4) = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ – средний размер частиц, нм; K – безразмерный коэффициент формы частицы (K = 0.89); λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; θ – брэгговский угол, рад; β – ширина рефлекса на полувысоте, рад.

Расчет частиц кобальта $d(Co^0)$ выполняли с использованием формулы [48]:

$$d(\text{Co}^{0}) = d(\text{Co}_{3}\text{O}_{4}) \cdot 0.75$$

где $d(\text{Co}^0)$ – размер частиц кобальта, нм; $d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ – размер частиц оксида кобальта, нм.

Дисперсность металлического компонента(*D*,%) определяли по формуле [49]:

$$D = \frac{96}{d(\mathrm{Co}^0)}$$

Исследования катализаторов методом температурно-программированного восстановления (ТПВ) проводили с использованием анализатора Micromeritics ChemiSorb 2750 с детектором по теплопроводности (ТСD). Образец массой 0.1–0.15 г помещали в кварцевый реактор, находящейся в термопрограммируемой печи. Перед ТПВ образец катализатора выдерживали в токе He (20 мл/мин) в течение 1 ч при температуре 200°С. Затем охлаждали до комнатной температуры и подавали смесь 10% H₂ и 90% N₂ (20 мл/мин). Исследования проводили в интервале температур 20–800°С со скоростью нагрева 20°С/мин.

Синтез УВ по методу ФТ проводили в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (10 см³), разбавленном 30 см³ кварцевой крошки, при давлении 2.0 МПа. Перед началом каталитических испытаний исследуемые образцы восстанавливали в токе водорода в течение 1 ч при температуре 400°С и объемной скорости газа (ОСГ) 3000 ч⁻¹. Затем проводили активацию катализаторов синтез-газом с соотношением H₂/CO = 2 под давлением 2.0 МПа и ОСГ 1000 ч⁻¹ путем ступенчатого подъема температуры ($2.5^{\circ}C \cdot v^{-1}$) от 180°С

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

до температуры 240°С. Балансовые опыты проводили при постоянной температуре (240°С, градиент температуры по всему слою катализатора не превышал 3°С), ОСГ 1000 ч⁻¹, давлении 2.0 МПа в течение 70–90 ч непрерывной работы. Воспроизводимость полученных экспериментальных данных обеспечивалась метрологическим контролем реализуемых технологических параметров процесса, продолжительностью проводимых исследований. Погрешность в расчетах материальных балансов опытов не превышала 3.

Анализ состава газообразных продуктов синтеза осуществляли методом газо-адсорбционной хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000» (Хроматэк, Россия), оснащенном детектором по теплопроводности и двумя колонками: первая – Науsep R– использовалась для анализа углеводородов C_1-C_5 и CO₂ (газ-носитель – гелий, расход – 15 мл·мин⁻¹); вторая – молекулярные сита NaX – предназначалась для анализа CO, H₂ и N₂ (газноситель – аргон, расход – 15 мл·мин⁻¹). Режим – температурно-программируемый со скоростью нагрева 8°С·мин⁻¹.

Состав полученных фракций УВ С₅₊ определяли методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе Agilent GC 7890 (Agilent, США), снабженном квадрупольным масс-селективным детектором Agilent 5975С (ионизация электронным ударом, 70 эВ) и капиллярной колонкой HP-5-MS (30 м \times 0.25 мм \times 0.25 микром) с использованием газа-носителя гелия. Бензиновую, дизельную и парафиновую фракции анализировали, варьируя режим работы колонки, температуру испарителя и термостата, давление и скорость потока газа, условия температурно-программированного нагрева.

Конденсированные продукты синтеза перегоняли при атмосферном давлении, выделяя фракции: низкокипящую н.к.–180°С, высококипящую 180– 330°С и кубовый остаток (> 330°С). Предельную температуру фильтруемости дизельного топлива определяли на автоматическом аппарате ПТФ-ЛАБ-12 в соответствии с ГОСТ 22254-92.

Цетановый индекс был рассчитан по ISO 4264:2018 – «Нефтепродукты. Расчет цетанового индекса среднедистиллятных топлив с помощью уравнения с четырьмя переменными».



Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов: $1 - Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$; $2 - Co-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$; $3 - Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$; $4 - Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика катализаторов. В табл. 1 приведены данные о составе и физико-химические свойствах исследуемых гибридных катализаторов. Содержание кобальта в катализаторах находится в пределах 7.1–7.4 мас. %.

Изучение катализаторов методом РФА в оксидной форме показало, что рентгенографическая картина для всех образцов однотипна (рис. 1). Оксидный предшественник активного компонента катализаторов содержит Co_3O_4 с кубической структурой шпинели (Fd3m), который обнаруживается в виде ряда рефлексов кристаллической фазы в диапазоне углов 20 18°–68°. Ввиду малого количества никеля фазы Al_2O_3 и NiO, кристаллизующиеся в виде кубической шпинели [46], не обнаружены, но потенциально могут присутствовать в катализаторах. Кроме того, для этих металлов характерно формирование смешанных оксидных фаз. Поскольку сходство в кристаллической структур Co_3O_4 , Al_2O_3 , NiO и смешанных структур типа NiCo₂O₄ известно [50], как и близость соответствующих дифракционных пиков, их идентификация в структуре катализаторов всегда затруднена. Как следствие, возможно искажение структуры Со₃О₄, которое способствует увеличению дефектности катализаторов и возникновению новых центров катализа; SiO₂ рентгеноаморфен. Рефлексы, относящиеся к фазе цеолита ZSM-5, наблюдаются в диапазоне углов 2°-12°. Фаза оксида алюминия, образующаяся при термическом разложении бемита, представлена рефлексами 20.3°, 29.5° и 52.0°. Размер частиц кобальта исходного катализатора, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 10.8 нм. Введение никеля в состав металлического компонента катализатора совместно с кобальтом ведет к укрупнению (до 11.5 нм), а в состав цеолитного – уменьшению размера частиц кобальта.

Идентификацию поверхностных фаз, образующихся в процессе восстановления катализаторов, проводили методом ТПВ (рис. 2). В спектрах ТПВ всех катализаторов присутствуют два основных интенсивных пика восстановления с максимумами в области температур 321-355 и 393-451°C, которые относятся к последовательному восстановлению оксида кобальта Co₃O₄ до металлического кобальта Co⁰ [51] по уравнениям (1) и (2) и обозначены как пик 1 (Co₃O₄ \rightarrow CoO) и 2 (CoO \rightarrow Co⁰):

$$Co_3O_4 + H_2 \rightarrow 3CoO + H_2O, \tag{1}$$

$$CoO + H_2 \rightarrow Co^0 + H_2O.$$
 (2)

Установлено, что введение никеля в исследуемые гибридные катализаторы интенсифицирует процесс, снижая температуру восстановления катализаторов (табл. 2). Температурные максимумы пиков 1 и 2 на спектрах ТПВ катализаторов 2–4 уменьшаются на 25–30°С и 35–40°С. При этом способ введения никеля в состав катализаторов не оказывает значительного влияния, хотя пик 2 катализатора 4 и несколько смещен в высокотемпературную

Kama nunama n	Пик	:1	Пик	G /G	
катализатор	температура, °С	площадь <i>S</i> ₁ , %	температура, °С	площадь <i>S</i> ₂ , %	s_2/s_1
$1. \text{ Co/SiO}_2 + \text{HZSM-5} + \text{Al}_2\text{O}_3$	355	27.0	451	73.0	2.70
2. Co $-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O$	326	28.3	411	71.7	2.53
3. $Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$	326	26.4	410	73.6	2.79
4. $Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$	331	28.1	415	71.9	2.56

Таблица 2. Температурные максимумы пиков на спектрах ТПВ образцов катализаторов

область. Подобные закономерности обнаружены авторами в работах [52, 53].

Каталитические испытания образцов в процессе синтеза ФТ были проведены при температуре 240°С, давлении 2 МПа и ОСГ 1000 ч⁻¹. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Все представленные катализаторы активны в синтезе ФТ, конверсия СО изменяется в пределах 70.9–77.4 %. Введение никеля в катализатор 2 совместно с кобальтом и катализатор 3, полученный пропиткой цеолита, несколько снижает селективность и производительность катализаторов по УВ C_{5+} , способствует росту селективности по газообразным УВ C_1-C_4 . Очевидно, что никель в этом случае проявляет собственную активность в синтезе ФТ, катализируя, в основном, образование газообразных УВ. Наиболее существенно – при введении никеля в кобальтсодержащий компонент катализатора.

Максимальной производительностью по УВ С₅₊ характеризуется катализатор 4, в который никель введен в HZSM-5 методом ионного обмена. Увеличение производительности катализатора на фоне некоторого снижения селективности по газообразным продуктам синтеза указывает на промотирующее действие никеля в каталитической системе, полученной таким способом, даже при значительно меньшей (практически в 3–4 раза, в сравнении с другими катализаторами) концентрации металла.

Как известно, на классических нанесенных кобальтовых катализаторах на оксидных носителях (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂) содержание олефинов в продуктах синтеза обычно не превышает 5–10% [5]. Однако введение цеолита ZSM-5 в состав катализаторов способствует резкому увеличению выхода алкенов в продуктах синтеза C₅₊ в условиях синтеза при температуре 230–250°C. Такие закономерности об-



Рис. 2. Спектры ТПВ катализаторов: $1 - Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$; $2 - Co-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$; $3 - Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$; $4 - Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$.

наружены многими авторами, например в работе [9] для содержащего цеолит ZSM-5 гибридного катализатора, в продуктах синтеза которого отношение алкен/*н*-алкан составляет 0.9.

В продуктах синтеза С5, полученных в присутствии исходного гибридного катализатора 1 и катализатора 2 с никелем в составе металлического компонента, количество н-алканов составляет порядка 37% (табл. 4). Суммарное количество алканов и алкенов различного строения для всех катализаторов с никелем находится на уровне 66-68% и 32-34% соответственно. При этом катализатор 2 отличает максимальная изомеризующая способность – количество образующихся изо-алканов и разветвленных алкенов в 1.3 и 1.2 раза выше, чем для исходного катализатора. Углеводороды, синтезированные на катализаторах 3 и 4 с никелем в составе цеолитсодержащего компонента, содержат порядка 47% н-алканов, наименьшие количество алкенов и имеют практически идентичные минимальные показатели изо/н и о/п.

Отметим, что наилучшие показатели в процессе синтеза ФТ при оптимальных показателях состава

Verezuperen	Конверсия		Селекти	вность, %	Производительность,	
катализатор	СО, %	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	кг/(м ³ _{кат} ·ч)
1. $Co/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$	75.6	18.7	11.9	67.1	2.3	106.0
2. Co $-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O$	70.9	19.4	14.6	62.9	3.1	89.5
3. $Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$	71.4	18.7	13.3	66.2	1.9	99.1
4. $Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$	77.4	18.5	10.7	68.2	2.6	111.0

Таблица 3. Результаты испытаний катализаторов в процессе синтеза ФТ

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Катализатор	Группа углеводородов	Фраки углево	ционный с одородов, 1	состав мас. %	Итого	<i>изо/н</i> а	0/Пб
		C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ -C ₁₈	C ₁₉₊			
$1. \text{ Co/SiO}_2 + \text{ HZSM-5} + \text{Al}_2\text{O}_3$	н-алканы	12.5	18.4	5.2	36.1	0.76	0.72
	изо-алканы	9.5	10.8	1.7	22.0		
	алкены	18.3	2.3	—	20.6		
	разв. алкены	14.0	7.3	—	21.3		
	итого	54.3	38.8	6.9	100		
2. Co $-Ni/SiO_2 + HZSM-5 + Al_2O_3$	н-алканы	15.7	14.2	7.3	37.2	1.18	0.51
	изо-алканы	14.5	13.0	1.6	29.1		
	алкены	7.8	0.9	—	8.7		
	разв. алкены	19.7	5.3	_	25.0		
	итого	57.7	33.4	8.9	100		
3. $Co/SiO_2 + Ni/HZSM-5 + Al_2O_3$	н-алканы	13.5	25.5	8.1	47.1	0.73	0.50
	изо-алканы	6.4	10.9	2.1	19.4		
	алкены	8.1	2.6	—	10.7		
	разв. алкены	13.5	9.3	—	22.8		
	ИТОГО	41.5	48.3	10.2	100		
4. $Co/SiO_2 + Ni(i)/HZSM-5 + Al_2O_3$	<i>н</i> -алканы	18.6	20.9	7.0	46.5	0.70	0.45
	изо-алканы	7.2	11.9	3.2	22.3		
	алкены	9.7	2.7	—	12.4		
	разв. алкены	11.8	7.0	—	18.8		
	итого	47.3	42.5	10.2	100		

Таблица 4. Групповой и фракционный состав углеводородов С₅₊

^а отношение УВ нормального и изостроения.

^б отношение олефинов к парафинам.

топливных фракций среди исследованных катализаторов обеспечивает промотирование никелем методом ионного обмена при минимальном содержании металла в 0.3 мас. %. Можно предположить, что при ионном обмене распределение малого количества катионов во всей массе мелкодисперсного цеолита происходит равномерно, а при восстановлении катализаторов наблюдается миграция металла из объема кристаллов цеолитов на их внешнюю поверхность и образование фазы Me⁰, активно участвующей в комплексе реакций на поверхности гибридного катализатора [18].

Продукты синтеза всех катализаторов (табл. 4) на 90–93% состоят из УВ бензиновой (C_5-C_{10}) и дизельной ($C_{11}-C_{18}$) фракций. Доля непредельных УВ в составе двух топливных фракций для катализатора 1 составляет 59 и 25% соответственно. После введении никеля в катализатор 2 количество алкенов нормального и разветвленного строения в бензиновой фракции снижается на 20%, в дизельной – на 25%, а показатель о/п – в 1.4 раза. Существенно меняется фракционный состав получаемых продуктов катализатора 3: содержание бензиновой фракции уменьшается в 1.3 раза, дизельной фракции и длинноцепочечных УВ С₁₉₊ – увеличивается (С₁₉₊ в 1.5 раза). Наибольшей гидрирующей активностью обладает катализатор 4. Общее количество непредельных УВ, в сравнении с катализатором 1, снижается в 1.3 раза, в том числе в составе бензиновой фракции: алкенов нормального строения – в 1.9 раза, разветвленных продуктов – в 1.2 раза.

Таким образом, независимо от способа введения никеля в катализатор, скорость гидрирования непредельных УВ бензиновой фракции с нормальным строением углеродного скелета выше, чем скорость гидрирования разветвленных алкенов этой фракции. Возможно, гидрирование алкеновнормального строения термодинамически более выгодно.

Для сравнения вероятности протекания процессов гидрирования нормальных и разветвленных

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Таблица 5. Свободная энергия Гиббса реакции гидрирования *н*-алкенов (1) и *изо*-алкенов (3) по данным квантово-химических расчетов в газовой фазе при 250°С и 2 МПа

K	. , 2		,
	ккал/моль	ккал/моль	ккал/моль
-CH ₃	+16.1	-15.4	0.7
$-C_3H_7$	-16.1	-15.4	0.7
-C ₁₀ H ₂₁	-16.0	-15.5	0.5

^a $\Delta\Delta G = \Delta G_{(3+H_2)\to 4} - \Delta G_{(1+H_2)\to 2}$.

алкенов с различным числом атомов углерода в молекуле в условиях синтеза ФТ были выполнены квантово-химические расчеты энергии Гиббса (рис. 3, табл. 5). Расчеты проведены в программном комплексе Gaussian'09 [54] в приближении теории DFT B3LYP/6-311++G(2d,2p) [55]. Характер стационарной точки поверхности потенциальной энергии (локальный минимум) был подтвержден вычислением матрицы Гессиана на том же уровне теории в гармоническом приближении. Все исходные (1, 3) и оптимизированные (2, 4) структуры имели только реальные частоты.

Определено, что расчетные значения энергии Гиббса гидрирования алкенов с нормальным и разветвлённым строением углеродного скелета имеют близкие значения (-16.1 и -15.4 ккал/моль). Однако термодинамически более выгодно гидрирование алкенов с нормальным строением углеродного скелета. Энергия Гиббса гидрирования алкенов с различной длиной углеродной цепи имеет практически одинаковые значения. Поэтому можно заключить, что состав продуктов синтеза, в первую очередь, определяется селективностью катализаторов.

Отдельные показатели качества углеводородов синтетических топливных фракций, полученных в присутствии катализатора 4, были проанализирова-



Рис. 3. Схема гидрирования алкенов в условиях синтеза ФТ.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

ны на соответствие требованиям технического регламента Таможенного союза (ТР ТС) № 013/2011 [56]. Результаты сравнения показателей представлены в табл. 6 и 7.

По основным экологическим характеристикам (содержание серы, бензола и ароматических углеводородов) полученная бензиновая фракция соответствует требованиям ТР ТС. Однако содержание олефинов существенно превышает требования регламента, поэтому это топливо будет необходимо подвергнуть дополнительному гидрированию.

В то же время по ряду показателей, важным для функционирования двигателя внутреннего сгорания, включая низкотемпературные, дизельная фракция продуктов синтеза соответствует требованиям ТР ТС, соединения серы и полициклические ароматические углеводороды полностью отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что способ введение никеля, как гидрирующего агента гибридного катализатора совмещенного процесса синтеза методом ФТ и гидрооблагорживания УВ, определяет его активность, групповой и фракционный состав полученных продуктов. Показано, что для получения качественного синтетического топлива предпочтительно использовать катализатор, в который никель введен в состав цеолитсодержащего компонента методом ионного обмена (содержание никеля 0.3 мас. %). При конверсии СО 77.4% производительность катализатора (содержание кобальта 7.1 мас. %) по продуктам С5+ составляет 111.0 кг/м³ кат. ч. Введение никеля в состав металлического компонента совместно с кобальтом снижает производительность и селективность катализатора по УВ С5+, стимулируя газообразование, что, по-видимому, связано с проявлением собственной активности никеля в синтезе ФТ.

2. Независимо от способа, включение никеля в состав катализаторов ведет к снижению количества образующихся непредельных УВ в продуктах синтеза (в 1.2–1.3 раза, в сравнении с исходным гибридным катализатором), а при введении в кобальсодержаший компонет катализатора обусловливает и изомеризующую способность (количество образующихся *изо*-алканов и разветвленных алке-

ЯКОВЕНКО и др.

Показатели	Требования технологического регламента ТС (класс 5)	Характеристики синтетической бензиновой фракции (н.к. –180°С)
Массовая доля серы (мг/кг), не более	10	отс.
Объемная доля бензола (%), не более	1	отс.
Объемная доля углеводородов (%), не более:		
ароматических	35	отс.
олефиновых	18	45

Таблица 6.	Показатели	качества	синтетической	бензиновой	фракции
------------	------------	----------	---------------	------------	---------

Таблица 7	.Π	Іоказатели	качества	синтетической	дизельной	фракции

Показатели	Требования технологического регламента ТС (класс 5)	Характеристики синтетической дизельной фракции (180–320°С)	
Массовая доля серы (мг/кг), не более	10	отс.	
Температура вспышки в закрытом тигле (°С), не	30	57	
ниже			
Фракционный состав – 95 об. % перегоняется	360	315	
при температуре (°С), не выше			
Массовая доля полициклических ароматических	8	OTC.	
углеводородов (%), не более			
Цетановое число ^а , не менее	47	51	
Цетановый индекс	_	63	
Предельная температура фильтруемости (°С), не	-20	-21	
выше			

^а Качественная оценка, определено с помощью анализатора качества нефтепродуктов SHATOX SX-300.

нов максимально). УВ, синтезированные на катализаторах с никелем в составе цеолитсодержащего компонента, отличает наименьшие количество алкенов и минимальные показатели *изо/н* и о/п, а наибольшую гидрирующую способность имеет катализатор, в который никель введен методом ионного обмена (количество алкенов с нормальным строением углеродного скелета меньше в 1.9 раза, разветвленных алкенов – в 1.2 раза). Отметим, что скорость гидрирования непредельных УВ бензиновой фракции с нормальным строением углеродного скелета выше, чем скорость гидрирования разветвленных алкенов этой фракции.

3. Для выбранных экспериментальных условиях совмещенного процесса в результате квантово-химических расчетов определено, что величины энергии Гиббса реакций гидрирования алкенов с нормальным и разветвленным строением углеродного скелета имеют близкие значения. Однако термодинамически более выгодно гидрирование алкенов нормального строения. Энергия Гиббса для гидрирования алкенов с различной длинной углеводородной цепи имеет практически одинаковые значения. Таким образом, основным фактором, определяющим состав полученных продуктов, является селективность катализаторов.

4. Полученное синтетическое топливо проанализировано на соответствие показателям ТР ТС. Показано, что по ряду основных нормируемых характеристик дизельная топливная фракция соответствует требованиям регламента, в её составе полностью отсутствуют соединения серы и полициклические ароматические УВ. Синтетизированная бензиновая фракция удовлетворяет требованиям ТР ТС по экологическим характеристикам – содержанию серы, бензола и ароматических УВ. Однако, для снижения содержания олефинов, топливо потребуется подвергнуть легкому гидрированию.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Яковенко Роман Евгеньевич, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9137-7265

Зубков Иван Николаевич, аспирант, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0828-3159

Савостьянов Александр Петрович, д.т.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5319-2443

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты работы получены при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-00089) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V., Troshin K.Ya., Borisov A.A., Fokin I.G., Makaryan I.A., Strekova L.N. New potentialities for utilization of associated petroleum gases in power generation and chemicals production // Eurasian Chemico-Technological J. 2017. V. 19. P. 265–271. https://doi.org/10.18321/ ectj662
- Tso W.W., Niziolek A.M., Onel O., Demirhan C.D., Floudas C.A., Pistikopoulos E.N. Enhancing natural gas-to-liquids (GTL) processes through chemical looping for syngas production: process synthesis and global optimization // Computers & Chemical Engineering. 2018. V. 113. P. 222–239. https://doi.org/10.1016/j. compchemeng.2018.03.003
- Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt fischer-tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // Chemical Reviews. 2007. V. 107. P. 1692–1744. https:// doi.org/10.1021/cr050972v
- Крылова А.Ю. Продукты синтеза Фишера–Тропша (обзор) // Химия твердого топлива. 2014. № 1. С. 23–36.
- Eliseev O.L., Savost'yanov A.P., Sulima S.I., Lapidus A.L. Recent development in heavy paraffin synthesis from CO and H₂ // Mendeleev Communications. 2018.
 V. 28. № 4. P. 345–351. https://doi.org/10.1016/j. mencom.2018.07.001
- Кихтянин О.В., Ечевский Г.В. Разработка катализатора Pt-SAPO-31 в процессах гидроизомеризации тяжелых углеводородных фракций // Катализ в промышленности. 2008. № 3. С. 47–53.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

- 7. Синева JI.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 11. С. 1176–1189. https://doi.org/10.1070/RCR4464
- Chunxiang Z., George M.B. Gasoline selective Fischer– Tropsch synthesis in structured bifunctional catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 235. P. 92– 102. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.063
- Wang Y., Zhao W., Li Z., Wang H., Wu J., Li M., Hu Z., Wang Y., Huang J., Zhao Y. Application of mesoporous ZSM-5 as a support for Fischer–Tropsch cobalt catalysts // J. of Porous Materials. 2015. V. 22. P. 339–345. https:// doi.org/10.1007/s10934-014-9901-9
- Sartipi S., Parashar K., Valero-Romero M., Santos V., Linden B., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Hierarchical H-ZSM-5-supported cobalt for the direct synthesis of gasoline-range hydrocarbons from syngas: Advantages, limitations, and mechanistic insight // J. of Catalysis. 2013. V. 305. P. 179–190. https://doi. org/10.1016/j.jcat.2013.05.012
- Sartipi S., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J. Catalysis engineering of bifunctional solids for the one-step synthesis of liquid fuels from syngas: A review // Catalysis Science and Technology. 2014. V. 4. P. 893– 907. https://doi.org/10.1039/C3CY01021J
- Martínez A., Prieto G. The Application of Zeolites and Periodic Mesoporous Silicas in the Catalytic Conversion of Synthesis Gas // Topics in Catalysis. 2009. V. 52. P. 75–90. https://doi.org/10.1007/s11244-008-9138-4
- Zhang Q., Cheng K., Kang J., Deng W., Wang Y. Fischer– Tropsch catalysts for the production of hydrocarbon fuels with high selectivity // ChemSusChem. 2014. V. 7. P. 1251–1264. https://doi.org/10.1002/cssc.201300797
- Espinosa G., Domingueza J.M., Morales-Pachecob P., Tobona A., Aguilara M., Beniteza J. Catalytic behavior of Co/(Nanoβ-Zeolite) bifunctional catalysts for Fischer– Tropsch reactions // Catalysis Today. 2011. V. 166. P. 47–52. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.025
- Majewska J., Michalkiewicz B. Production of hydrogen and carbon nanomaterials from methane using Co/ZSM-5 catalyst // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 20. P. 8668–8678. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.097
- Lee D.-K., Kim D.-S., Kim T.-H., Lee Y.-K., Jeong S.-E., Le N.T., Cho M.-J., Henam S.D. Distribution of carbon deposits on reduced Co/Y-zeolite catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2010. V. 154. P. 237–243. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.053
- Adeleke A.A., Liu X., Lu X., Moyo M., Hildebrandt D. Cobalt hybrid catalysts in Fischer–Tropsch synthesis // Reviews in Chemical Engineering. 2020. V. 36. P. 437– 457. https://doi.org/10.1515/revce-2018-0012
- Subramanian V., Zholobenko V., Cheng K., Lancelot C., Heyte Svetlana, Thuriot J., Paul S., Ordomsky V., Khodakov A. The Role of Steric Effects and Acidity in the Direct Synthesis of iso-Paraffins from Syngas on

Cobalt Zeolite Catalysts // ChemCatChem. 2016. V. 8. № 2. P. 380–389. https://doi.org/10.1002/cctc.201500777

- Nakanishi M., Uddin Md.A., Kato Y., Nishina Y., Hapipi A.M. Effects of preparation method on the properties of cobalt supported β-zeolite catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2017. V. 291. P. 124–132. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.017
- 20. Величкина Л.М., Восмерикова Л.Н., Коробицына Л.Л., Канашевич Д.А., Восмериков А.В., Абдиюсупов Г.Г. Влияние связующего вещества на физико-химические и каталитические свойства цеолитсодержащего катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2016. № 1. С. 13–19.
- Sartipi S., Parashar K., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. Breaking the Fischer–Tropsch synthesis selectivity: direct conversion of syngas to gasoline over hierarchical Co/H-ZSM-5 catalysts // Catalysis Science and Technology. 2013. V. 3. P. 572–575. https://doi. org/10.1039/C2CY20744C
- 22. Sartipi S., Alberts M., Meijerink M.J., Keller T.C., Prez-Ramrez J., Gascon J., Kapteijn F. Towards Liquid Fuels from Biosyngas: Effect of Zeolite Structure in Hierarchical-Zeolite-Supported Cobalt Catalysts // ChemSusChem. 2013. V. 6. P. 1646–1650. https://doi. org/10.1002/cssc.201300339
- Yao M., Yao N., Liu B., Li S., Xu L., Li X. Effect of SiO₂/Al₂O₃ ratio on the activities of CoRu/ZSM-5 Fischer–Tropsch synthesis catalysts // Catalysis Science & Technology. 2015. V. 5. P. 2821–2828. https://doi. org/10.1039/C5CY00017C
- Calleja G., Lucas A., Grieken R. Co/HZSM-5 catalyst for syngas conversion: influence of process variables // Fuel. 1995. V. 74. P. 445–451. https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)93480-2
- Dalil M., Sohrabi M., Royaee S.J. Application of nanosized cobalt on ZSM-5 zeolite as an active catalyst in Fischer–Tropsch synthesis // J. of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. V. 18. P. 690–696. https:// doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.114
- 26. Lin Q., Yang G., Li X., Yoneyama Y., Wan H., Tsubaki N. A Catalyst for One-step isoparaffin production via Fischer–Tropsch synthesis: growth of a H-mordenite shell encapsulating a fused iron core // ChemCatChem. 2013. V. 5. P. 3101–3106. https://doi.org/10.1002/ cctc.201300336
- Chunxiang Z., George M.B. Gasoline selective Fischer– Tropsch synthesis in structured bifunctional catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 235. P. 92–102. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.063
- Osa A.R., Romero A., Díez-Ramírez J., Valverde J.L., Sánchez P. Influence of a zeolite-based cascade layer on Fischer–Tropsch Fuels Production over Silicon Carbide Supported Cobalt Catalyst // Topics in Catalysis. 2017.

V. 60. P. 1082–1093. https://doi.org/10.1007/s11244-017-0792-2

- Li Z., Wu L., Han D., Wu J. Characterizations and product distribution of Co-based Fischer–Tropsch catalysts: A comparison of the incorporation manner // Fuel. 2018. V. 220. P. 257–263. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2018.02.004
- Kibby C., Jothimurugesan K., Das T., Lacheen H.S., Rea T., Saxton R.J. Chevron's gas conversion catalysis-hybrid catalysts for wax-free Fischer–Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2013. V. 215. P. 131–141. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2013.03.009
- 31. Cheng S., Mazonde B., Zhang G., Javed M., Dai P., Cao Y., Tu S., Wu J., Lu C., Xing C., Shan S. Co-based MOR/ZSM-5 composite zeolites over a solvent-free synthesis strategy for improving gasoline selectivity // Fuel. 2018. V. 223. P. 354–359. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2018.03.042
- 32. Яковенко Р.Е., Зубков И.Н., Нарочный Г.Б., Некроенко С.В., Савостьянов А.П. Влияние типа кобальтсодержащего компонента композитного катализатора на процесс одностадийного синтеза жидких углеводородов из СО и H₂ // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. № 3. С. 178–186. https://doi. org/10.18412/1816-0387-2019-3-178-186
- 33. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Зубков И.Н., Непомнящих Е.В., Савостьянов А.П. Влияние состава синтез-газа на совмещенный процесс синтеза и гидрооблагораживания углеводородов из СО и H₂ // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 235–244. https://doi.org/10.1134/S0453881119020163
- 34. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. The impact of Al₂O₃ promoter on an efficiency of C₅₊ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer-Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2017. V. 279. P. 107-114. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2016.02.037
- 35. Шавалеев Д.А., Травкина О.С., Алехина И.Е., Эритейн А.С., Басимова Р.А., Павлов М.Л. Синтез и исследование физико-химических свойств каталитической системы на основе цеолита ZSM-5 // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. № 1. С. 58–65.
- 36. *Dry M.E.* The Fischer-Tropsch process: 1950–2000 // Catal. Today. 2002. V. 71. № 3–4. P. 227–241. https:// doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9
- Enger B.C., Holmen A. Nickel and Fischer–Tropsch synthesis // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2012. V. 54. № 4. P. 437–488. https://doi.org/10.1080/01 614940.2012.670088
- 38. *Rytter E., Skagseth T.H, Eri S., Sjestad A.O.* Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts Using Nickel Promoter as a Rhenium Substitute to Suppress Deactivation // Ind.

428

Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 4140–4148. https://doi. org/10.1021/ie100308f

- Enger B.C., Fossan Å.-L., Borg Ø., Rytter E., Holmen A.P. Modified alumina as catalyst support for cobalt in the Fischer-Tropsch synthesis // J. of Catalysis. 2011. V. 284. № 1. P. 9–22. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2011.08.008
- Feyz M., Babakhanian A., Gholivand M.B. Catalytic performance and characterization of cobalt-nickel nano catalysts for CO hydrogenation // Korean J. Chem. Eng. 2013. V. 31. P. 37–44. https://doi.org/10.1007/s11814-013-0186-5
- Calderone V.R., Shiju N.R., Ferré D.C., Rothenberg G. Bimetallic catalysts for the Fischer–Tropsch reaction // GreenChem. 2011. V. 13. P. 1950–1959. https://doi. org/10.1039/C0GC00919A
- Ramasamy K.K., Gray M., Job H., Wang Y. Direct syngas hydrogenation over a Co–Ni bimetallic catalyst: Process parameter optimization // Chem. Engineering Science. 2015. V. 135. P. 266–273. https://doi.org/10.1016/j. ces.2015.03.064
- 43. Sun Y., Wei J., Zhang J.P., Yang G. Optimization using response surface methodology and kinetic study of Fischer–Tropsch synthesis using SiO₂ supported bimetallic Co-Ni catalyst // J. of Natural Gas Science and Engineering. 2016. V. 28. P. 173–183. https://doi. org/10.1016/j.jngse.2015.11.008
- Freitez A., Pabst K., Kraushaar-Czarnetzki B., Schaub G. Single-stage Fischer-Tropsch synthesis and hydroprocessing: the hydroprocessing performance of Ni/ZSM-5/γ-Al₂O₃ under Fischer-Tropsch conditions // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. V. 50. P. 13732–13741. https://doi.org/10.1021/ie201913s
- 45. Алхимов С.А., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н. Гибридные металл-цеолитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша для получения фракции углеводородов С₅–С₁₈ // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 16–20.
- PDF-2. The powder diffraction file TM. International Center for Diffraction Data (ICDD). PDF-2 Release 2012. https://www.icdd.com/pdf-2/
- 47. *Young R.A.* The Rietveld Method. Oxford University Press, 1995. 298 p.
- Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A. Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts // J. of Catalysis. 1995. V. 156. P. 85–95. https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1234
- 49. Xu D., Li W., Duan H., Ge Q., Xu H. Reaction performance and characterization of Co/Al₂O₃ Fischer– Tropsch catalysts promoted with Pt, Pd and Ru //

Catalysis Letters. 2005. V. 102. P. 229–235. https://doi. org/10.1007/s10562-005-5861-7

- Chang J., Sun J., Xu C.H., Xu H., Gao L. Templatefree approach to synthesize hierarchical porous nickel cobaltoxides for supercapacitors // Nanoscale. 2012.
 V. 4. P. 6786–6791. https://doi.org/10.1039/ C2NR31725G
- Pardo-Tarifa F., Cabrera S., Sanchez-Dominguez M., Boutonnet M. Ce-promoted Co/Al₂O₃ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis // Intern. J. of hydrogen energy. 2017. V. 42. № 15. P. 975–9765. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.056
- 52. Алхимов С.А., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н. Гибридные металл-цеолитные катализаторы синтеза Фишера–Тропша для получения фракции углеводородов С₅-С₁₈// Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 31–41.
- Martinelli M., Karuturi S.C., Garcia R., Watson C.D., Shafer W.D., Cronauer D.C., Kropf A.J., Marshall C.L., Jacobs G. Substitution of Co with Ni in Co/Al₂O₃ Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis // Catalysts. 2020. V. 10. P. 334–338. https://doi.org/10.3390/ catal10030334
- 54. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision D.01 Gaussian, Inc., Wallingford, CT:USA, 2009.
- Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. of Chemical Physics. 1993. V. 98. P. 5648–5652. https://doi.org/10.1063/1.464913
- 56. Технический регламент таможенного союза (ТР ТС 013/2011) «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» от 18 октября 2011г.

УДК 544.478+547.313

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРА SAPO-34 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕГКИХ ОЛЕФИНОВ

© 2021 г. Е. Kianfar^{1,2,*}

¹ Department of Chemical Engineering, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, 38135/567 Iran ² Young Researchers and Elite Club, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, 63876-75818 Iran *E-mail: e-kianfar94@iau-arak.ac.ir

> Поступила в редакцию 19 июля 2020 г. После доработки 24 сентября 2020 г. Принята к публикации 18 марта 2021 г.

Исследовано влияние изменения температуры и времени кристаллизации на синтез катализаторов SAPO-34 при конверсии метанола в легкие олефины. При синтезе катализатора SAPO-34 важны два параметра, от которых зависят чистота фазы, кристалличность, кислотные свойства и, наконец, производительность катализаторов. Варьированием температуры и времени кристаллизации в диапазоне 170-210°C, 12-36 ч, соответственно, и молярного соотношения с использованием гидроксида тетраэтиламмония (TEAOH, 20 мас. %) и морфолина (MOR) в качестве матрицы (Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.4 SiO₂: 0.5 TEAOH) : 1.5 MOR : 70 H₂O) были синтезированы 9 образцов. Последние были охарактеризованы рентгеновской дифрактометрией (XRD), сканирующей электронной микроскопией (SEM), ИК-Фурье спектроскопией (FTIR), методами определения площади поверхности (по BET) и термопрограммируеммой десорбцией аммиака (NH₃-TPD). Наконец, характеристики катализаторов были исследованы в процессе конверсии метанола в легкие олефины в реакторе с неподвижным слоем при температуре 410°С. Результаты показывают, что кристалличность, чистота фазы, размер и распределение частиц, площадь поверхности и кислотные свойства имеют большое влияние на рабочие характеристики и селективность этилена и пропилена, а сами эти свойства сильно зависят от температуры и времени кристаллизации. Результаты определения характеристик катализаторов показывают, что высокая температура снижает чистоту фазы и увеличивает размер частиц. Катализаторы, которые были синтезированы при 190°С в течение 24 ч, имеют самую высокую степень кристаллизации, подходящий размер и распределение частиц, большую площадь поверхности и подходящие кислотные центры, поэтому они демонстрируют самую высокую селективность в отношении легких олефинов в процессе превращения метанола в олефины (МТО).

Ключевые слова: синтез катализатора SAPO-34, параметры синтеза, процесс МТО, легкие олефины **DOI:** 10.31857/S002824212103014X

Легкие олефины, такие как C_2H_4 и C_3H_6 , являются важным сырьем в нефтехимической промышленности и производстве полиолефинов [1–5]. Обычно низшие олефины получают из сырой нефти с помощью, таких процессов как термический и каталитический крекинг. В то же время непрерывный рост цен на сырую нефть, ограниченность ресурсов ископаемого топлива и ожидаемое сокращение добычи нефти делают необходимым поиск другого сырья для производства легких олефинов [6–8]. Основным процессом производства легких олефинов является паровой крекинг нафты. Большое количество энергии, потребляемой в этом процессе, низкий выход легких олефинов и выбросы диоксида углерода увеличивают стоимость производства легких олефинов [9–12]. Процесс превращения МТО позволяет получать легкие олефины из природного газа или угля через метанол и в последние годы привлек повышенное внимание как альтернативный процесс [13–16]. SAPO-34 является наиболее подходящим известным на сегодняшний день катализатором для процесса МТО благо-

Образец ^а	Температура, °C	Время, ч	H ₂ O, моль	ТЕАОН, моль	MOR, моль
S-170-12	170	12	64.39	0.29	1.71
S-170-24	170	24	75.00	1.00	1.00
S-170-36	170	36	90.00	1.00	1.00
S-190-12	190	12	75.00	2.00	0.00
S-190-24	190	24	85.61	1.71	0.29
S-190-36	190	36	85.61	0.29	1.71
S-210-12	210	12	64.39	1.71	0.29
S-210-24	210	24	75.00	0.00	2.00
S-210-36	210	36	60.00	1.00	1.00

Таблица 1. Состав исходного геля синтезированных образцов и различные значения времени и температуры кристаллизации при приготовлении катализаторов SAPO-34

^а Обозначения синтезированных образцов:

S1 – S-170-12 – синтезирован при 170°C в течение 12 ч; S2 – S-170-24 – синтезирован при 170°C в течение 24 ч; S3 – S-170-36 – синтезирован при 170°C в течение 36 ч; S4 – S-190-12 – синтезирован при 190°C в течение 12 ч; S5 – S-190-24 – синтезирован при 190°C в течение 24 ч; S6 – S-190-36 – синтезирован при 190°C в течение 36 ч; S7 – S-210-12 – синтезирован при 210°C в течение 12 ч; S8 – S-210-24 – синтезирован при 210°C в течение 12 ч;

S9 – S-210-36 – синтезирован при 210°С в течение 36 ч.

даря высокой селективности (80–90%) по легким олефинам (C_2-C_4) при полной конверсии метанола [17–20]. Структура, физико-химические свойства и области применения олефинов различаются. В общем, было обнаружено, что на кристалличность и размер катализатора SAPO-34 сильно влияют температура, время и условия перемешивания в реакции кристаллизации [21–24]. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства катализатора SAPO-34, описанное в [25–32], было проанализировано независимо от каталитических свойств и в опубликованных данных [33–38], поскольку катализаторы были приготовлены в различных условиях из разных групп прекурсоров.

Настоящее исследование направлено на изучение влияния температуры и времени кристаллизации на синтез катализатора SAPO-34 для получения легких олефинов и их каталитических характеристик в реакции МТО с целью определения подходящего катализатора для процесса МТО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора Некоторые катализаторы были синтезированы гидротермальным методом с использованием гидроксида тетраэтиламмония (TEAOH, 20 мас. %) и морфолина (MOR)

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

в качестве матрицы. Источниками алюминия (Al), фосфора (Р) и кремния (Si) являются изопропоксид алюминия (AIP, Panreac), фосфорная кислота (85 мас. %, Merck) и кремниевая кислота (SA, Merck), соответственно. При непрерывном перемешивании сначала к фосфорной кислоте добавляли воду, а затем растворяли небольшое количество AIP и SA в течение 2 ч. Затем к смеси добавляли матрицу и перемешивали в течение 3 ч. Затем раствор переносили в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием объемом 100 мл на 24 ч при температуре 463 К. Предварительно сконструированное механическое устройство с постоянной скоростью перемешивало содержимое автоклава. После этого кристаллизованный раствор центрифугировали, затем несколько раз промывали водой и сушили при температуре 353 К в течение ночи. Окончательно высушенное твердое вещество прокаливали на воздухе при температуре 823 К в течение 4 ч для удаления органической матрицы и воды, проникшей в микропоры образцов. Молярный гелевый состав синтезированных катализаторов: Al_2O_3 : P_2O_5 : 0.4SiO₂ : *x*TEAOH : (2–*x*) MOR : *y*H₂O. В табл. 1 представлен состав исходного геля синтезированных образцов и показаны различные значения времени и температуры кристаллизации при приготовлении катализаторов SAPO-34.



Рис. 1. Лабораторная схема выполнения процесса МТО.

Испытание в реакторе. На рис. 1 представлен общий вид лабораторной установки. После восстановления катализатора в печь закачивают смесь, содержащую метанол и воду (30 мас. % раствор метанола, 99.9%, Merck). Затем сырье из нижней части печи поступает в реактор. После реакции продукт, выходящий из реактора, попадает в конденсатор, где снижается его температура, чтобы предотвратить вторичные реакции. В этот момент вода и тяжелые углеводороды становятся жидкими и накапливаются в конденсаторе. Поток остаточного газа подается в газовый хроматограф GC для анализа или сбрасывается во внешнюю среду. Помимо исходного потока метанола и воды, поступающего в реактор, к капсуле с газообразным азотом подводится еще один поток. Из-за временного промежутка между синтезом и испытанием в реакторе для дегидратации и восстановления катализаторов использовали газообразный азот. Этот этап выполняли перед реакцией в течение одного часа при температуре 550°С и скорости потока приблизительно 40 мл/мин [39–40]. Для регулировки интенсивности потока перед закачкой использовался один пузырьковый расходомер. Печь, используемая в этой лабораторной установке для подачи тепла, необходимого для реактора и для проведения реакции МТО, представляет собой трубчатую печь производства компании Azar Furnace Company (длина
45 см, внутренний диаметр 4.5 см). Аппарат GC, используемый в лабораторной установке, имеет пламенно-ионизационный детектор Hewlett-Packard 5890 (FID), оборудованный колонкой Agilent J&W GS-alumina размером 30 мкм × 0.53 мм × 30 м производства компании Hewlett-Packard, предназначен для обнаружения углеводородных соединений. В этой системе невозможно измерить и обнаружить водород, диоксид углерода и монооксид углерода, поэтому процентное содержание по массе этих трех соединений в пробе газа рассчитывается по элементарному массовому балансу идентифицированных газов [39].

Исследование структурных свойств катализаторов. Порошковую рентгеновскую дифрактометрию выполняли на приборе Philips X'Pert MPD с излучением Cu K_{α} ($\lambda = 1.541$ Å) в диапазоне углов 20 от 5° до 40° с шагом 0.02°/С, работающем при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Автоэмиссионную сканирующую электронную микроскопию (FE-SEM) выполняли на модели MIRA3 производства компании TESCAN с разрешением 1.5 нм при напряжении 15 кВ. Общую площадь поверхности рассчитывали по формуле Брунауэра-Эммета-Теллера (ВЕТ). Концентрацию кислотных центров, а также температуру, при которой появляются пики слабых и сильных кислотных центров, измеряли с помощью термопрограммируемой десорбции аммиака (NH₃-TPD) с использованием прибора NanoSORDNS91 (производство компании Sensiran Со.). Испытания методом NH₃-TPD проводили на порции 60 мг каждого образца, находящегося в реакторе. Перед началом каждого измерения TPD образцы дегазировали в потоке гелия при температуре 500°С в течение часа, а затем охлаждали до 120°С и продували потоком гелия при 120°С для удаления физически связанного аммиака. На следующем этапе образцы нагревали от 120 до 500°С со скоростью нагрева 10°С/мин в потоке гелия. Спектры FTIR (ИК-Фурье спектроскопия) для приготовленных образцов были получены на приборе Spectrum 2000 производства компании Perkin Elmer в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кристалличности катализаторов. На рис. 2 представлены изображения дифракции рентгеновских лучей (XRD) для определения

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Таблица 2. Относительная кристалличность приготовленных катализаторов

Образец	Относительная	Размер кристалла,		
	кристалличность, %	МКМ		
S-170-12	92	1.0-1.50		
S-170-24	88	1.0-2.75		
S-170-36	70	0.9-1.75		
S-190-12	95	0.7 - 1.70		
S-190-24	100	0.9-2.00		
S-190-36	91	0.9–2.25		
S-210-12	81	0.8 - 2.00		
S-210-24	76	0.8 - 2.40		
S-210-36	73	0.8-2.50		

кристаллической фазы, чистоты фазы и кристалличности синтезированных катализаторов. Путем сравнения полученных изображений с эталонными изображениями заключили, что все образцы имели пики, связанные с SAPO-34 ($2\theta \approx 9.66^{\circ}$, 13° , 16°, 17.9°, 20.52°, 25°, 25.9°, 30.8°, 31.1°) [39–41]. Согласно дифракционным диаграммам образцы S-190-36, S-210-24 и S-210-36 имеют пик при $2\theta \approx 7.5^{\circ}$, что можно отнести к цеолитам SAPO-5. В табл. 2 приведены значения процентной кристалличности каждого образца. Устанавливается пик XRD-спектра кристаллического и аморфного вещества, а процент кристалличности, полученный из измерений рентгеновского излучения, определяется отношением интенсивностей пиков кристаллических веществ к сумме интенсивностей кристаллических и аморфных веществ.

Размеры кристаллитов образцов, указанные в табл. 2, были определены на основе уравнения Шеррера [38]. В этом уравнении D – размер кристаллита (нм), λ – длина волны рентгеновского излучения, приблизительно равная 1.541 Å, β – ширина спектральной линии на половине максимальной интенсивности (FWHM), а θ – угол Брэгга. Для определения размера кристаллитов катализаторов используются дифрактограммы XRD, кроме того, рассчитать этот параметр можно с помощью программного приложения HighScore Plus.

Количественное исследование изображений FESEM было выполнено с помощью программного приложения Image J, а диапазон размеров частиц, определенных с помощью анализа FESEM, представлен в табл. 2. Размер частиц получают с помощью анализа FESEM.



Рис. 2. XRD-изображения синтезированных образцов.

Данные в табл. 2 показывают, что для образцов S-170-12, S-190-12 и S-210-12, которые были синтезированы в течение фиксированного времени 12 ч, при повышении температуры кристаллизации размер кристаллов сначала увеличивается, а затем уменьшается, что может быть связано с высокой степенью зародышеобразования (по сравнению с температурами 170 и 190°С) и отсутствием достаточного времени для их роста. При постоянном времени, равном 24 ч с повышением температуры кристаллизации до 190°С размер кристаллов также сначала увеличивался, а при последующем повышении температуры уменьшался из-за образования примесной фазы. Тенденция к изменению размера кристаллов при времени 36 ч и различных температурах кристаллизации полностью сходит на нет из-за образования фазы SAPO-5 в шестом образце

и полного сокращения числа зародышей в девятом образце. Процент кристалличности образцов S-210-12, S-210-24 и S-210-36 (синтезированы при температуре 210°С и времени кристаллизации 12, 24 и 36 ч) с пиками $2\theta = 7.5^{\circ}$ и 22.5°, полученными по результатам XRD-анализа, подтверждают это, несмотря на увеличение пиков индекса SAPO-34 в образце S-210-36 по сравнению с образцом S-210-12. Интенсивности пиков показателя чистой фазы уменьшились, что свидетельствует об уменьшении кристалличности при температуре 210°С по сравнению с образцами S-210-24 и S-210-36. Тенденция к снижению кристалличности при постоянном времени и различных температурах обусловлена также возможной нестабильностью катализатора SAPO-34 и его конверсией в аморфные фазы и другие примеси. Например, при постоянном времени

36 ч при повышении температуры кристаллизации присутствие пиков примесей в углах $2\theta = 7.5^{\circ}$, 19.9° и 22.5° говорит о тенденции к снижению кристалличности.

FTIR-анализ. На рис. 3 показаны результаты FTIR-анализа для определения функциональных групп и связей, образованных в структуре катализатора. Катализатор SAPO-34 имеет специфические пики при 621-626, 484-480, 713-877, и 1093-1402 см⁻¹, относящиеся к полосам Т-О в шестичленных кольцах, четырехугольным полосам Т-О кремния и симметричным и асимметричным колебаниям Т-О-Т, соответственно. Кроме того, связи гидроксильных групп, которые играют основную роль в работе катализатора, являются индексными связями в катализаторе SAPO-34. Спектры FTIR-анализа образцов в диапазоне связей О-Н имеют пять пиков при длине волны 3413, 3475, 3575, 3554, 3720 и 3739 см⁻¹. Последние три пика относятся к связям Р-О-Н, Si-О-Н, Al-О-Н, соответственно. Два других пика в диапазоне 3413-3477 см⁻¹ принадлежат связям Si-OH-Al и относятся к крайним кислотным центрам. Интенсивность пика, который представляет собой силу связи Si-OH-Al, коррелирует с числом кислотных центров [7]. Сравнение интенсивности этого пика для трех образцов S-190-24, S-170-24 и S-210-24 (синтезированы в течение 24 ч при температуре 170, 190 и 210°С), показывает, что по силе кислоты образцы располагаются в таком порядке: S-170-24 > S-210-24 > S-190-24, что подтверждается TPD-анализом.

SEM-анализ. На рис. 4 показано исследование формы и размера морфологии синтезированных кристаллов с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM). SEM-изображения образцов показывают, что морфология всех образцов, как и ожидалось для катализатора SAPO-34, является ку-



Рис. 3. FTIR-изображения синтезированных образцов: (1) S-170-12, (2) S-170-24, (3) S-190-24, (4) S-210-24.

бической, при этом преобладающей фазой во всех образцах является катализатор SAPO-34. Образцы S-190-36, S-210-24 и S-210-36 помимо кубических частиц имеют гексагональные геометрические объекты, относящиеся к катализатору SAPO-5. Однако из-за низкого содержания катализатора SAPO-5 в образце S-210-36 частицы этой примеси при SEM-анализе не видны.

ВЕТ-анализ катализаторов дает информацию о мезопорах, микропорах, общей площади поверхности и общему объему пор, что представлено в табл. 3. Площадь внешней поверхности и объем мезопор увеличиваются с увеличением количества воды при высоком содержании гидроксида ТЕАОН (S-190-24, S-210-24). Молекулы воды играют структурную направляющую роль для мезопор катализатора. Кроме того, молекулы воды заполняют пустой объем структуры и механически предотвращают разрушение каркаса [23]. Уменьшение объема микропор могло быть результатом увеличения объема мезопор. Приращение содержания ТЕАОН при большом содержании воды (S-190-12, S-190-36) увеличивает площадь поверхности микропор и внешней поверхности, а также объем ми-

Образец по	Площадь поверхности, м ² /г	Размер пор, Å	Объем пор, см ³ /г			
			V _{micro}	V _{meso}	$V_{\rm total}$	
S-170-24	500	20.71	0.224	0.084	0.328	
S-190-12	508	21.38	0.184	0.101	0.285	
S-190-24	507	21.43	0.234	0.068	0.302	
S-190-36	505	21.01	0.204	0.025	0.230	
S-210-24	352	20.96	0.261	0.061	0.321	

Таблица 3. Данные ВЕТ-анализа для приготовленных катализаторов

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 4. SEM-изображения синтезированных образцов: (а) S-170-12; (б) S-170-24; (в) S-170-36; (г) S-190-12; (д) S-190-24; (с) S-190-36; (ж) S-210-12; (з) S-210-24; (и) S-210-36.

кропор и мезопор. Уменьшение размера кристаллов может привести к увеличению площади внешней поверхности. Большое увеличение площади поверхности и объема микропор могло быть связано с более высокой кристалличностью и меньшим содержанием примеси катализатора с более высоким содержанием ТЕАОН. При умеренном содержании воды (S-210-24, S-170-12, S-190-12) приращение ТЕАОН увеличивает площадь внешней поверхности и объем мезопор, что может быть связано с уменьшением размера кристаллов. Кроме того, объем и площадь поверхности микропор могут уменьшаться из-за уменьшения кристалличности. Анализ термопрограммируемой десорбции аммиака (NH₃–TPD). Результаты анализа термопрограммируемой десорбции аммиака (NH₃–TPD) для исследования кислотных свойств, каталитической характеристики, определения силы кислоты и количества кислотных центров трех образцов S-190-36, S-210-24 и S-210-36 представлены на рис. 5 и в табл. 4. Эти образцы были отобраны для анализа NH₃–TPD, чтобы обеспечить сравнительные условия для изучения изменений времени и температуры. Как сообщалось ранее, профили NH₃–TPD катализаторов SAPO-34 показали появление двух максимумов при температуре около

Катализатор	Распределение кислотности, ммоль NH ₃ /г катализатора		Температура десорбции, °С		
	слабая (А)	сильная (С)	общая кислотность	первый пик	второй пик
S-170-24	0.99	1.58	2.58	201	423
S-190-24	0.06	1.51	1.57	215	425
S-210-24	1.22	1.48	2.70	208	453

Таблица 4. Анализ NH₃-TPD приготовленных катализаторов

200 и 400°С, соответствующих слабым и сильным

кислотным центрам, соответственно. Первый пик на диаграммах NH₃-TPD обычно связан со слабыми кислотными центрами, вызванными связями T-O-H (T = Al, Si или P). Он находится в центре четырехмерных структур, которые способны только превращать метанол в диметиловый эфир и не способны превращать диметиловый эфир в легкие олефины. Большая площадь под этим пиком обусловлена наличием неполных структур в каталитической композиции, что приводит к снижению кристалличности образца. Среди этих трех катализаторов образец S-210-36, синтезированный при температуре 210°С и времени 24 ч, с относительно более низкой кристалличностью (0.554), имеет самые высокие слабые кислотные центры, как видно по первому пику профиля NH₃-TPD. Второй пик на диаграмме NH₃-TPD показывает сильные кислотные центры, обусловленные гидроксильными группами – SiOHAl- в катализаторе. Сильные пики поглощения при высоких температурах обусловлены большим количеством сильных кислотных центров и разновидностями Si (0-3Al) или большим количеством островков кремния в катализаторе. Эти центры подходят для получения легких олефинов. Чем выше этот пик, тем больше сила этих кислотных центров в образце. Для образца S-170-24 второй пик появился при более высокой температуре (434°С), чем у других катализаторов, поэтому этот образец имеет самую большую прочность сильных кислотных центров. С другой стороны, интенсивность второго пика указывает на количество кислотных центров и пропорциональна количеству выделяемого аммиака, которое у образца S-170-24 выше, чем у двух других образцов. Как показано в табл. 4, образцы S-170-24 и S-210-24 имеют наиболее сильные кислотные центры, и общее количество десорбированного в них NH₂ составляет 2.584 и 2.708 ммоль/г, соответственно.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

Характеристика катализатора. Однако, как показано на рис. 6, тенденция к снижению, а затем к увеличению селективности у образцов S-170-24, S-190-24 и S-210-24 (синтезированы при постоянной 24-часовой кристаллизации и температурах 170, 190 и 210°С) также согласуется с этой логикой и анализом ВЕТ и ТРД образцов, поскольку чем выше удельная площадь поверхности и кислотность, тем больше выход легких олефинов [36]. Как показано на рис. 7, для образцов, синтезированных при постоянной температуре 170°С в разные периоды времени (12, 24 и 36 ч), при увеличении времени синтеза селективность каждого образца сначала увеличивалась, а затем уменьшалась. Тенденция к увеличению селективности этих трех образцов соответствует тенденции к увеличению их процентной степени кристалличности, поскольку с увеличением процента кристалличности (низкая аморфная фаза и неполные структуры в образце) селективность увеличивается. Тенденция изменения селективности у этих образцов также согласуется с кристалличностью образцов. Образцы S-210-12, S-190-12, S-170-12 были синтези-



Рис. 5. Изображение NH_3 –TPD для приготовленных в течение 24 ч катализаторов: (1) S2 (синтезирован при 170°С); (2) S5 (синтезирован при 190°С); (3) S8 (синтезирован при 210°С).

Срок службы	Условия эксплуатации	Селективность олефинов, %	Время опыта, мин	Матрица (на основе Al ₂ O ₃ , молекулярная)	Лит. ссылки
Традиционный >99%	$T = 450^{\circ} \text{C}$	85.2 (C ₂ –C ₃)	242	TEA = 1.8, TEABr = 1.5	[39]
	$WHSV = 4.16 \text{ y}^{-1}$				
Традиционный = 100%	$T = 420^{\circ} C$	84.3 (C ₂ –C ₃)	166	MOR = 4	[40]
	$WHSV = 4 \ y^{-1}$				
Традиционный = 100%	$T = 425^{\circ}\mathrm{C}$	83.6 (C ₂ –C ₃)	264	MOR = 4	[41]
	WHSV = 2 y^{-1}				
Традиционный >99%	$T = 400^{\circ} C$	15.0 (C ₂ –C ₃)	_	TEAOH = 2	[42]
	$GHSV = 4200 \text{ y}^{-1}$				
Традиционный >99%	$T = 425^{\circ}\mathrm{C}$	83.0 (C ₂ –C ₃)	396	TEAOH = 0.94,	[43]
				TEA = 1.56	
	WHSV = 2 y^{-1}				
Традиционный >99%	$T = 400^{\circ} C$	83.6 (C ₂ –C ₄)	330	TEAOH = 1	[44]
	$WHSV = 0.5 u^{-1}$				

Таблица 5. Результаты определения каталитических характеристик образцов SAPO-34, синтезированных другими методами

рованы при 12 ч кристаллизации и температурах кристаллизации 170, 190 и 210°С. Первоначально селективность снижалась за счет повышения температуры синтеза до 190°С, затем увеличивалась с повышением температуры до 210°С, что является противоположной тенденции изменения размера кристаллов, а именно: с увеличением температуры синтеза размер кристаллов сначала увеличивался, а затем уменьшался. Это можно объяснить тем фактом, что по мере роста кристаллов длина пути проникновения в полостях также увеличивается, а продукты, получаемые на выходе из полости, подвергаются вторичным реакциям, что ведет к снижению их селективности [36].

Исследование влияния температуры и времени кристаллизации на катализатор SAPO-34 показывает, что большая часть активности связана с влиянием этих параметров на морфологию и свойства катализатора. При этом, за исключением нескольких случаев, функция катализатора в процессе МТО не изучалась. Результаты исследований показывают, что одновременные изменения температуры и времени могут влиять на структурные и кислотные свойства катализатора SAPO-34, что приводит к образованию легких олефинов в процессе МТО. Согласно табл. 5 в этом исследовании получена селективность по этилену и пропилену; хотя размер кристаллов был микромасштабным, она сравнима с данными исследования, в котором кристаллы имели

наномасштабные размеры. В табл. 5 представлено сравнение наших каталитических характеристик, полученных в процессе МТО, с характеристиками катализаторов SAPO-34, синтезированных другими исследователями и другими методами. Видно, что производительность синтезированных нами образцов при значительном снижении концентрации матрицы (template concentration) была выше, чем производительность катализаторов из аналогичных исследований. Важно отметить, что наши превосходные результаты были получены не только при заметном снижении содержания матрицы (template content), но и при испытаниях сырья, близкого по составу к промышленному. Модификация каркаса цеолита может выполняться с целью изменения кислотных, основных или окислительно-восстановительных свойств. Такие катализаторы подходят для использования в качестве катализаторов на основе цеолита для постоянно расширяющегося числа коммерческого использования. Иногда модификация цеолита после синтеза используется для изменения активности и селективности катализатора путем изменения структуры каркаса, размера пор или концентрации и распределения кислотных центров. Это может быть достигнуто различными методами, например изменением отношения Si/Al путем отслоения или введения новых атомов в каркас, гидротермальной обработки, обработки сильными кислотами (например, щавелевой кислотой, уксусной кислотой и т. д.) или комплексообразо-



Рис. 6. Селективность образцов катализаторов (а) S-170-24, (б) S-190-24 и (в) S-210-24 в реакции синтеза олефинов; (*1*) этилен, (*2*) пропилен, (*3*) C₂+C₃.

вателями [например, этилендиамин тетрауксусная кислота (EDTA)] и ионным обменом.

В данной работе изучены эффекты модификации цеолита SAPO-34 с использованием различных катализаторов SAPO-34 при следующих условиях реакции: температура 410°С, давление 1 бар, WHSV 2 ч⁻¹. Результаты реакций метанола с использованием различных модифицированных цео-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021



Рис. 7. Диаграмма максимальной селективности выхода легких олефинов для синтезированных образцов катализатора (S1–S9): (1) этилен, (2) пропилен.

литных катализаторов после 8 ч работы показаны на рис. 8. Были синтезированы 9 образцов путем изменения температуры и времени кристаллизации в диапазоне $170-210^{\circ}$ С, 12-36 ч, соответственно, при молярном соотношении $1Al_2O_3$: $1P_2O_5$: $0.4SiO_2$: $1P_2O_5$: 0.5TEAOH : 1.5MOR : $70H_2O$. Процедура модификации, проведенная на цеолите, изменила конверсию метанола с 99.6% для исходного цеолита SAPO-34 на 99.7, 99.7, 99.2, 98.7, 97, 99.6, 98.6 и 98.3% для цеолита, модифицированного с использованием SAPO-34, соответственно.

Итак, образец S5 (S-190-24, синтезирован при 190°С в течение 24 ч) с относительно небольшим размером кристаллов, высоким процентом относительной кристалличности, самой высокой площадью поверхности и высокой кислотной силой имеет самую высокую селективность по легким олефинам. За ним с небольшой разницей следует синтезированный образец S7 (S-210-12); он обеспечивает наибольшую селективность по легким олефинам. Образец S9 (S-210-36) из-за высокого содержания аморфной фазы, низкого процента кристалличности и загрязненной фазы SAPO-5, по сравнению с другими катализаторами демонстрирует более короткий срок действия и низкую селективность. Образец S1 (S-170-12) из-за небольшого размера кристаллов, высокой кристалличности и средней кислотности имеет наиболее длительный срок действия. При повышении температуры или времени кристаллизации в нем образовывалась аморфная фаза, что неблагоприятно для кристал-



Рис. 8. Влияние модификации цеолита на конверсию метанола (температура 410°С, давление 1 бар, WHSV 2 ч⁻¹).

личности. Поэтому он был выбран как оптимальный катализатор для образца S5 (S-190-24).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Ehsan Kianfar, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-7213-3772

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает признательность кафедре химических технологий Аракского филиала Исламского университета Азада, Арак, Иран, и организации «Молодые исследователи и элитный клуб» Гачсаранского филиала Исламского университета Азада, Гачсаран, Иран.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Dubois D.R., Obrzut D.L., Liu J., Thundimadathil J., Adekkanattu P.M., Guin J.A., Punnoose A., Seehra M.S. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves // Fuel Process. Technol. 2003. V. 83. № 1–3, P. 203–218. https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00069-9

- Park J.Y., Lee Y.J., Jun K.W., Bae J.W., Viswanadham N., Kim Y.H. Direct conversion of synthesis gas to light olefins using dual bed reactor // J. Ind. Eng. Chem. 2009. V. 15. № 6. P. 847–853. https://doi.org/10.1016/j. jiec.2009.09.011
- Fatourehchi N., Sohrabi M., Royaee S.J., Mirarefin S.M. Preparation of SAPO-34 catalyst and presentation of a kinetic model for methanol to olefin process (MTO) // Chem. Eng. Res. Des. 2011. V. 89. № 6. P. 811–816. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.007
- Alwahabi S. Conversion of methanol to light olefins on SAPO-34 kinetic modeling and reactor design, PhD Thesis, Texas A&M University, USA. 2003.
- Jean L. Effect of process parameters on methanol to olefins reactions over SAPO catalysts, Master's Thesis, Auburn University, Alabama, 2005.
- Pastore H.O., Coluccia S., Marchese L. Porous aluminophosphates: From molecular sieves to designed acid catalysts // Annu. Rev. Mater. Res. 2005. V. 35. P. 351–395. https://doi.org/10.1146/annurev. matsci.35.103103.120732
- Hajimirzaee S., Mehr A.S., Kianfar E. Modified ZSM-5 zeolite for conversion of LPG to aromatics // Polycyclic Aromatic Compounds. 2020. https://doi.org/10.1080/10 406638.2020.1833048
- Xu R., Pang W., Yu J., Huo Q., Chen J. Synthetic chemistry of microporous compounds (I) – Fundamentals and synthetic routes. Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure, Chapter 3. 2007. P. 117–189.
- 9. Salmasi M., Fatemi S., Najafabadi A.T. Improvement of light olefins selectivity and catalyst lifetime in MTO reaction using Ni- and Mg-modified SAPO-34

synthesized by combination of two templates // J. Ind. Eng. Chem. 2011. V. 17. № 4. P. 755–761. https://doi. org/10.1016/j.jiec.2011.05.031

- Liu G., Tian P., Li J., Zhang D., Zhou F., Liu Z. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template // Microporous and Mesoporous Mater. 2008. V. 111. № 1-3. P. 143-149. https://doi.org/10.1016/j. micromeso.2007.07.023
- 11. *Hajiashrafi T., Kharat A.N.* Study of preparation methods and their effect on the morphology and texture of SAPO-34 for the methanol to olefin reaction // React. Kinet. Mech. Catal. 2013. V. 108. № 2. P. 417–432. https://doi.org/10.1007/s11144-012-0520-7
- Emrani P., Fatemi Sh., Ashraf T.S. Effect of synthesis parameters on phase purity, crystallinity and particle size of SAPO-34 // Iran. J. Chem. Chem. Eng.. 2011. V. 30. № 4. P. 29–36.
- Tan J., Liu Z., Bao X., Liu X., Han X., He Ch., Zhai R. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34 // Microporous Mesoporous Mater. 2002. V. 53. № 1–3. P. 97–108. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00329-3
- Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdelfar S., Asadi M., Feng Y.Z. Effect of SAPO-34's composition on its physico-chemical properties and deactivation in MTO process // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 364. № 1–2. P. 48–56. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.022
- Shen W., Li X., Wei Y., Tian P., Deng F., Han X., Bao X. A study of the acidity of SAPO-34 by solid-state NMR spectroscopy // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 158. P. 19–25. https://doi.org/10.1016/j. micromeso.2012.03.013
- 16. Wang J., Yu T., Wang X., Qi G., Xue J., Shen M., Li W. The influence of silicon on the catalytic properties of Cu/SAPO-34 for NO_x reduction by ammonia-SCR // Appl. Catal. B: Environmental. 2012. V. 127. P. 137–147. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.016
- Izadbakhsh A., Farhadi F., Khorasheh F., Sahebdelfar S., Asadi M., Yan Z.F. Key parameters in hydrothermal synthesis and characterization of low silicon content SAPO-34 molecular sieve // Microporous Mesoporous Mater. 2009. V. 126. № 1–2. P. 1–7. https://doi. org/10.1016/j.micromeso.2008.12.009
- Xu L., Du A., Wei Y., Wang Y., Yu Z., He Y., Zhang X., Liu Z. Synthesis of SAPO-34 with only Si(4Al) species: Effect of Si contents on Si incorporation mechanism and Si coordination environment of SAPO-34 // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 115. № 3. P. 332–337. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.02.001
- 19. van Heyden H., Mintova S., Bein T. Nanosized SAPO-34 synthesized from colloidal solutions // Chem. Mater.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 3 2021

2008. V. 20. № 9. P. 2956–2963. https://doi.org/10.1021/ cm703541w

- Hirota Y., Murata K., Tanaka S., Nishiyama N., Egashira Y., Ueyama K. Dry gel conversion synthesis of SAPO-34 nanocrystals // Mater. Chem. Phys. 2010.
 V. 123. № 2-3. P. 507-509. https://doi.org/10.1016/j. matchemphys.2010.05.005
- Lin S., Li J., Sharma R.P., Yu J., Xu R. Fabrication of SAPO-34 crystals with different morphologies by microwave heating // Top. Catal. 2010. V. 53. № 19–20. P. 1304–1310. https://doi.org/10.1007/s11244-010-9588-3
- Popova M., Minchev Ch., Kanazirev V. Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium // Appl. Catal. A: Gen. 1998. V. 169. № 2. P. 227-235. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00003-9
- Lee Y.J., Baek S.C., Jun K.W. Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 329. P. 130–136 https:// doi.org/10.1016/j.apcata.2007.06.034.
- Shirazi L., Gangji E., Taheri Z. The effect of H-SAPO-34 template type on conversion of methanol to light olefins // J. Petroleum Research. 2012. Vol. 21. № 68. P. 44–53. https://doi.org/10.22078/pr.2013.89
- Nishiyama N., Kawaguchi M., Hirota Y., Vu D.V., Egashira Y., Ueyama K. Size control of SAPO-34 crystals and their catalyst lifetime in the methanol-toolefin reaction // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 362. № 1-2. P. 193-199. https://doi.org/10.1016/j. apcata.2009.04.044
- Wang P., Lv A., Hu J., Xu J., Lu G. The synthesis of SAPO-34 with mixed template and its catalytic performance for methanol to olefins reaction // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 152. P. 178– 184. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.037
- Hajfarajollah H., Askari S., Halladj R. Effects of micro and nano-sized SAPO-34 and SAPO-5 catalysts on the conversion of methanol to light olefins // React. Kinet. Mech. Catal. 2014. V. 111. P. 723–736. https://doi. org/10.1007/s11144-013-0650-6
- Alvaro-Munoz T., Marquez-Alvarez C., Sastre E. Aluminum chloride: A new aluminum source to prepare SAPO-34 catalysts with enhanced stability in the MTO process // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 472. P. 72–79. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.12.016
- Dargahi M., Kazemian H., Soltanieh M., Rohani S., Hosseinpour M. Rapid high-temperature synthesis of SAPO-34 nanoparticles // Particuology. 2011. V. 9. № 5. P. 452-457. https://doi.org/10.1016/j. partic.2011.03.007
- 30. Lee K.Y., Chae H.-J., Jeong S.-Y., Seo G. Effect of crystallite size of SAPO-34 catalysts on their induction

period and deactivation in methanol-to-olefin reactions // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 369. № 1–2. P. 60–66. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.08.033

- 31. Guangyu L., Peng T., Zhongmin L. Synthesis of SAPO-34 molecular sieves templated with diethylamine and their properties compared with other templates // Chinese J. Catalysis. 2012. V. 33. № 1. P. 74–182. https:// doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60325-2
- Hang Y., Qu M., Ukkusuri S. Optimizing the design of a solar cooling system using central composite design techniques // Energy Buildings. 2011. V. 43. P. 988–994. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.12.024
- Kianfar E. Nanozeolites: synthesized, properties, applications // J. SolGel Sci. Technol. 2019. V. 91. № 2. P. 415–429. https://doi.org/10.1007/s10971-019-05012-4
- 34. *Kianfar E*. Comparison and assessment of zeolite catalysts performance dimethyl ether and light olefins production through methanol: A review // Rev. Inorganic Chem. 2019. V. 39. № 3. P. 157–177. https://doi. org/10.1515/revic-2019-0001
- 35. *Kianfar E*. Ethylene to propylene over zeolite ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with CuO // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 7. P. 933–939. https://doi.org/10.1134/s1070427219070085
- Kianfar E. Ethylene to propylene conversion over Ni–W/ ZSM-5 catalyst synthesize // Russ. J. Appl. Chem. 2019.
 V. 92. № 8. P. 1094–1101. https://doi.org/10.1134/ s1070427219080068
- Kianfar E., Salimi M. A review on the production of light olefins from hydrocarbons cracking and methanol conversion: In: Advances in Chemistry Research, Vol. 59, Ed. by J. C. Taylor, Chapter 1. Nova Science Publishers, Inc., NY, USA, 2020.
- Liu H., Kianfar E. Investigation the synthesis of nano-SAPO-34 catalyst prepared by different templates for

MTO process // Catal. Lett. 2021. V. 151. 787–802. https://doi.org/10.1007/s10562-020-03333-6

- 39. Gao B., Yang M., Qiao Y., Li J., Xiang X., Wu P., Wei Y., Xu S., Tian P., Liu Z. A low-temperature approach to synthesize low-silica SAPO-34 nanocrystals and their application in the methanol-to-olefins (MTO) reaction // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 7569–7578. https:// doi.org/10.1039/C6CY01461E
- Chen G., Sun Q., Yu J. Nanoseed-assisted synthesis of nano-sized SAPO-34 zeolites using morpholine as the sole template with superior MTO performance // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 13328–13331. https://doi. org/10.1039/C7CC07508A
- 41. Sun C., Wang Y., Zhao A., Wang X., Wang C., Zhang X., Wang Z., Zhao J., Zhao T. Synthesis of nano-sized SAPO-34 with morpholine-treated micrometer-seeds and their catalytic performance in methanol-to-olefin reactions // Appl. Catal. A: Gen. 2020. V. 589. P. 117314. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117314
- Eslami A.A., Haghighi M., Sadeghpour P. Short time microwave/seed-assisted synthesis and physicochemical characterization of nanostructured MnAPSO-34 catalyst used in methanol conversion to light olefins // Powder Technol. 2017. V. 310. P. 187–200. https://doi. org/10.1016/j.powtec.2017.01.017
- 43. Sun C., Wang Y., Chen H., Wang X., Wang C., Zhang X. Metal-free activation of persulfate by cubic mesoporous carbons for catalytic oxidation via radical and nonradical processes // Catal. Today. 2018. V. 307. P. 140–146. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.038
- Carolan D., Rocks C., Padmanaban D.B., Maguire P., Svrcek V., Mariotti D. Environmentally friendly nitrogendoped carbon quantum dots for next generation solar cells // Sustain. Energy Fuels. 2017. V. 1. P. 1611–1619. https:// doi.org/10.1039/C7SE00158D