СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 2, 2021

Схемные решения для выделения диметилового эфира одностадийного синтеза и их анализ (обзор) <i>М. И. Афокин, М. В. Магомедова</i>	129
Текущее состояние и энергетический анализ процессов пиролиза горючих сланцев в мире (обзор) Guangyan Liu, Pengliang Sun, Yaxiong Ji, Yuanhao Wang, Hai Wang, Xinning You	138
Конверсия сапропеля на CoMo/Al ₂ O ₃ -катализаторе в среде сверхкритического этанола О. И. Кривонос, Е. Н. Терехова, А. В. Бабенко, А. Б. Арбузов, О. Б. Бельская	157
Разделение нефтяных адамантаноидов и протоадамантаноидов методом термодиффузии Г. А. Гаджиев, Ч. М. Бадмаев, Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц	166
Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов тяжелых нефтей на их реакционную способность в термодеструктивных процессах Д. С. Корнеев, Г. С. Певнева, Н. Г. Воронецкая	172
Газификация тяжелого нефтяного топлива: энергетический и эксергетический анализ для различных газифицирующих агентов Hamidreza Farshi Fasih, Hojat Ghassemi, Hasan Karimi Mazrae Shahi	184
Влияние водорода и дисперсных катализаторов на гидрокрекинг нефти, деасфальтированной фракцией C ₅ Ngoc Thuy Nguyen, Ki Hyuk Kang, Pill Won Seo, Narae Kang, Duy Van Pham, Gyoo Tae Kim, Sunyoung Park	195
Олигомеризация изоамиленов на цеолитных катализаторах Н. Г. Григорьева, Д. В. Серебренников, С. В. Бубеннов, Б. И. Кутепов	209
Алкилирование толуола изопропанолом на цеолите типа ZSM-5, модифицированном лантаном Н. М. Абдуллаева, Л. Г. Воскрессенский, Н. Ф. Ахмедова, С. Э. Мамедов	217
Селективное извлечение молибдена в присутствии аммиака из отработанного Мо-Со-Ni/Al ₂ O ₃ -катализатора гидрообессеривания отходов нефтяной промышленности: оптимизация процессов и кинетические исследования <i>Hasan Arslanoğlu</i>	226
Алкилированные ионные жидкости с длинной цепью в качестве депрессорной присадки, понижающей температуру застывания и улучшающей реологию сырой нефти Nastaran Hazrati, Majid Abdouss, Ali-Akbar Miran-Beigi, Ali-Asghar Pasba	235
Моделирование и оптимизация псевдодвижущегося слоя для очистки параксилола <i>М. L. Yang, R. Hu, J. Long, Y. J. Lv, Z. C. Ye, Z. Li, W. M. Zhong</i>	245
Разработка сверхчувствительного каталитического спектрофотометрического метода определения ванадия в первичных и отработанных смазочных маслах <i>Khaled F. Fawy, Aisha I. Al-Sayed, Abubakr M. Idris</i>	252
Рафинирование и депарафинизация легких смазочных масел с использованием этоксилированного ани- онного поверхностно-активного вещества в качестве добавки для экстрагирования <i>H. Izza, M. Korichi</i>	266
Сравнение ингибирующих свойств различных ингибиторов гидратообразования, используемых в буровых растворах на водной основе Xiaodong Bai, Yuqian Xu, Xuepeng Zhang, Xuemei Yong, Zhenyu Li	276

УДК 662.754. 661.726

СХЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА И ИХ АНАЛИЗ (ОБЗОР)

© 2021 г. М. И. Афокин^{1,*}, М. В. Магомедова¹

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

> Поступила в редакцию 14 сентября 2020 г. После доработки 15 октября 2020 г. Принята к публикации 15 ноября 2020 г.

Проведен обзор схемных решений одностадийного синтеза диметилового эфира (ДМЭ), включая стадию его выделения из газовой и жидкой фазы. Показано, что при выделении ДМЭ из газового потока, содержащего компоненты синтез-газа, наиболее часто применяют энергоемкий метод абсорбции. Также показано, что при одностадийном синтезе ДМЭ для утилизации побочного продукта синтеза – метанола, мировые лицензиары технологий предусматривают дополнительно реактор дегидратации. Проведен расчет энергозатрат и капиталоемкости для двух схем получения ДМЭ – в две стадии через метанол; и в одну стадию на бифункциональном катализаторе. Показано, что одностадийная схема синтеза ДМЭ по обоим показателям проигрывает двухстадийной, при этом основные затраты связаны с выделением ДМЭ из газовой фазы.

Ключевые слова: диметиловый эфир, одностадийный синтез ДМЭ, двухстадийный синтез ДМЭ, анализ энергозатрат

DOI: 10.31857/S0028242121020015

Диметиловый эфир в последние 20 лет привлекает внимание исследователей, поскольку, с одной стороны, представляет собой экологически чистое топливо, с другой – является крупнотоннажным полупродуктом в нефтехимических технологиях переработки природного газа в различные углеводороды (низшие олефины, жидкие углеводороды C_5-C_{11} , ароматические углеводороды, оксиметилированные эфиры) [1–3] и водород [4].

В промышленных масштабах ДМЭ получают в две стадии. Сначала при давлении 5.0–10.0 МПа получают метанол в реакторе, работающем по схеме с рециклом непрореагировавшего синтез-газа. Далее осуществляют концентрирование метанола в двух или трех ректификационных колоннах, где происходит выделение простых и сложных эфиров, ацетона, растворенных неконденсирующихся газов, воды, а также высших спиртов. Поток метанола нагревают и направляютв реактор дегидратации с получением ДМЭ. Синтез ДМЭ осуществляют при давлении 0.3–2.0 МПа в одноступенчатом (реже – двухступенчатом) адиабатическом аппарате с неподвижным слоем катализатора. Поскольку равновесная конверсия метанола не превышает 80%, то, как правило, схемой предусмотрен рецикл непрореагировавшего метанола со стадии разделения на вход в реактор синтеза ДМЭ. Разделение смеси метанол/вода/ДМЭ осуществляется последовательно в двух ректификационных колоннах. Лицензиарами технологий получения ДМЭ в две стадии являются компании JohnsonMatthey [5], Lurgi, Haldor Торѕе [6], Mitsubishi Gas Chemical [7, 8]. Основной недостаток двухстадийной технологии получения ДМЭ – высокие энергозатраты, связанные с необходимостью охлаждения контактного газа для выделения метанола, с последующим нагревом потока метанола перед входом в реактор ДМЭ.

С этой точки зрения наиболее привлекательным считается одностадийный способ получения ДМЭ из синтез-газа, который позволяет без промежуточных стадий охлаждения и нагрева получать ДМЭ на бифункциональном катализаторе. Аппаратурное оформление реакторного блока ДМЭ аналогично реакторному блоку получения метанола. Синтез-газ с давлением 5.0–10.0 МПа нагревают до T = 240-260°C и подают в реактор синтеза ДМЭ.



Рис. 1. Схемы получения ДМЭ из синтез-газа: (а) – двухстадийный метод получения ДМЭ; (б) – одностадийный метод получения ДМЭ [12].

Контактный газ на выходе из реактора охлаждают, часть потока конденсируют и отправляют на разделение в двухфазный сепаратор. Для увеличения конверсии сырья, реакцию проводят в условиях циркуляции по газу, поэтому основную часть газового потока направляют на рецикл, а небольшую часть – сдувают. Для получения ДМЭ предлагают адиабатические многоступенчатые реакторы, кожухо-трубчатые реакторы, сларри-реакторы [9–11].

Наряду с ДМЭ на бифункциональном катализаторе образуется метанол. Кроме того, в зависимости от соотношения H_2/CO в исходном синтез-газе побочным продуктом при одностадийном синтезе ДМЭ являются вода или CO₂. При разделении потока в сепараторе ДМЭ, как и CO₂, в силу своих физико-химических свойств в условиях высокого давления достаточно хорошо растворяется в водно-метанольном конденсате и, вместе с тем, часть его уходит с газовой фазой. Соотношение ДМЭ в газовой фазе и в водном конденсатев диапазоне давлений 2.0–10.0 МПа при температуре 20°C варьируется в интервале от 75 : 1 до 20 : 1 (по массе). Поэтому задача выделения ДМЭ из газовой фазы является актуальной.

В настоящей работе рассмотрены схемные решения, предлагаемые к реализации для выделения ДМЭ из газовой фазы, а также проведен анализ капиталоемкости и энергозатрат на примере схемы одностадийного синтеза и выделения ДМЭ, разработанной в ИНХС РАН.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Расчет капитальных и эксплуатационных затрат производства ДМЭ из синтез-газа проведен для двух схем.

Схема 1 предполагает получения ДМЭ в две стадии и включает производство метанола и его дегидратацию с разделением смеси метанол/ДМЭ/ вода в двух ректификационных колоннах.

Схема 2 предполагает получение ДМЭ одностадийным способом с использованием бифункционального катализатора и выделением ДМЭ из газового потока по схеме, предложенной в патенте [12]. Схема 2, наряду с разделением смеси метанол/вода и метанол/ДМЭ в ректификационных колоннах, включает абсорбцию газового потока метанолом и отпарную колонну выделения CO₂. Расчет материально-тепловых балансов схем и габаритов оборудования проведен с использованием ПО Aspen-Plus. Принятые для расчета схемы представлены на рис. 1.

Vourioutru	ДМЭ	ДМЭ	ДМЭ	ДМЭ	ДМЭ
Компоненты	N ₂	CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O
K^{A}_{ij}	0.16455	-0.18011	-1.24929	-0.01308	-0.27388

Таблица 1. Коэффициенты бинарного взаимодействия компонентов потока и ДМЭ

В качестве исходного сырья при расчете использован синтез-газ парового риформинга следующего состава, об. %: H₂ - 74.3; CO - 15.5, CO₂ -6.9, CH₄ – 3.3. Расход свежего синтез-газа принят равным 575 кмоль/ч, что соответствует мощности по природному газу 25 млн нм³/год. 5.0 МПа и кратности циркуляции в реакторе одностадийного синтеза ДМЭ (метанола), равной 5. Для получения метанола и одностадийного синтеза ДМЭ принят трехступенчатый аппарат адиабатического типа с охлаждением контактного газа между ступенями с помощью холодных квенчей – потока синтез-газа. Расчет одноступенчатого адиабатического реактора дегидратации метанола проведен при давлении 1.0 МПа, температуре на входе в слой γ -Al₂O₃ 300°C.

Расчет загрузки катализатора и материальный баланс реакторов для обеих схем проведен на основе кинетических моделей, разработанных в ИНХС РАН в Лаборатории кинетики под руководством Лин Г.И. и Кипниса М.А. [13–15].

Для моделирования термодинамических свойств компонентов системы использовался метод Пенга– Робинсона, широко применяемый для подобных систем [16]. Расчет двухфазного сепаратора проведен при температуре 40°С и давлении 5.0 МПа. Коэффициенты бинарного взаимодействия компонентов потока и ДМЭ (K_{ij}^{A}), которые отсутствуют в стандартной базе данных Aspen Plus, приведены в табл. 1.

Оценка стоимости основного оборудования для строительства установки заданной мощности проведена в соответствии с методикой, описанной в книге [17], с учетом коэффициента CEPCI (Chemical Engineering) на 2018 г., равного 603.1 [18] и коэффициента пересчета стоимости оборудования в Мексиканском Заливе и на территории РФ, равного 2.5. В стоимость основного оборудования входят расходы: на обвязку оборудования (трубопроводы, фундамент, КИПиА, электротехническое оборудование, изоляция); строительно-монтажные работы; непрямые расходы (страхование, налоги,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

выплаты генеральному подрядчику, непредвиденные расходы). Оценка общих инвестиционных вложений проведена с учетом распределения затрат для аналогичных нефтехимических производств [19]. Принято, что по отношению к чистой стоимости оборудования (100%) затраты на строительство производственных и административных помещений составляют 120%, инженерно-технический надзор – 50%, собственные оборотные средства – 80%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Технологии выделения ДМЭ

Технологии выделения ДМЭ из жидкой/газовой фазы не могут рассматриваться в отрыве от технологии его одностадийного получения. В связи с этим, для понимания общей картины приведены основные особенности технологий направленного синтеза ДМЭ и их сопоставление. Мировыми лицензиарами технологии являются компании JFE (Japan Future Enterprise) (Япония), KOGAS (Корея), Air Products & Chemicals (США), Haldor Торѕое (Дания). Предлагаемые к реализации схемные решения апробированы в масштабе пилотных и демонстрационных установок, но до настоящего времени не внедрены в промышленном масштабе.

Технология JFE основана на использовании синтез-газа с соотношением Н₂/СО = 1, который получают методом автотермического риформинга с последующим выделением СО₂ и возвратом его в риформер (так называемый «три-риформинг») [20]. Синтез ДМЭ проводят при 5.0 МПа в трехфазном реакторе с использованием в качестве дисперсионной среды минерального масла [21]. Реактор работает в проточно-циркуляционных условиях, когда после охлаждения, конденсации и разделения контактного газа в двухфазном сепараторе газовую фазу возвращают на вход в реактор синтеза ДМЭ. Жидкую фазу из сепаратора последовательно разделяют в трех колоннах: в отпарной колонне (колонна без укрепляющей части) выделяют СО₂, в двух ректификационных колоннах разделяют



Рис. 2. Схема одностадийного синтеза ДМЭ по технологии JFE [22].

смесь метанол/ДМЭ/вода. Особенность схемы – возврат выделенного в отпарной колонне потока CO₂ на стадию автотермического риформинга, а также возврат метанола на вход реактора синтеза ДМЭ (рис. 2). Процесс отработан в 2003–2006 гг. на демонстрационной установке мощностью 100 т/день (Shiranuka-cho, Hokkaido) [21].

Технология JFE позволяет получать ДМЭ с чистотой 99.6 мас. % [23]. Недостаток технологии – проблемы масштабирования гидродинамических условий в трехфазном реакторе и большие габариты реактора синтеза ДМЭ при увеличении единичной мощности аппарата. Так, например, при мощности реактора 100 т/день (33.5 тыс. т/год), диаметр составляет 2.3 м при высоте 22 м. Увеличение мощности до 3 тыс. т/день (1.0 млн т/год) приводит к увеличению диаметра реактора до 7.0 м при высоте 50 м [24].

Наряду с компанией JFE свое схемное решение предлагает также компания KOGAS (Корея) (рис. 3). Как и в случае технологии JFE, для получения синтез-газа применяют «три-риформинг» с учетом оригинальной конструкции смесителя реагентов [25]. CO₂ из синтез-газа выделяют по технологии Rectisol [26] или Selexol [27]. Для синтеза ДМЭ при давлении 6.0 МПа применяют кожухо-трубчатый реактор, охлаждаемый водой [28]. После охлаждения и конденсации контактного газа жидкую фазу на выходе из реактора редуцируют до давления 3.5 МПа, в результате чего происходит десорбция CO₂, основную часть которого также возвращают в риформер. Метанол, получаемый в синтезе побочным продуктом, направляют в реактор дегидратации для производства дополнительного количества ДМЭ и используют для подпитки абсорбента при очистке синтез-газа от CO₂ по технологии Rectisol [29, 30].

Технология KOGAS позволяет получать ДМЭ с чистотой 99.6 мас. %. Демонстрационная установка по технологии KOGAS мощностью 10 т/день по ДМЭ, запущенная в 2008 г., проработала 78 дней [32].

Таким образом, схемное решение KOGAS направлено на выделение и утилизацию CO₂, для чего предусмотрено три колонны (1 абсорбер, 1 десорбер, 1 отпарная колонна выделения CO₂). Выделение ДМЭ осуществляется только из жидкой фазы методом ректификации.

Компания Air Products & Chemicals для получения ДМЭ из синтез-газа предлагает трехфазный реактор со встроенными теплообменниками [33]. Особенности схемы – подача жидкой фазы из двухфазного сепаратора на вход в реактор одностадийного синтеза ДМЭ, применение метода абсорбции метанолом для выделения ДМЭ из газовой фазы, использование реактора дегидратации метанола с получением дополнительного количества ДМЭ



Рис. 3. Схема одностадийного синтеза ДМЭ по технологии КОGAS [31].

[10]. Согласно приведенному описанию схема является достаточно гибкой в отношении направления потоков. К недостаткам технологии следует отнести высокую металлоемкость реактора: для мощности установки 5 т/день по ДМЭ при диаметре аппарата 0.46 м, его высота составляет 15 м.

Компания Haldor Topsoe позиционирует свою технологию одностадийного синтеза для получения ДМЭ топливного назначения (концентрация ДМЭ – 89 мас. %) и предлагает для проведения процесса трехступенчатый адиабатический аппарат с межступенчатым охлаждением контактного газа, или последовательно соединенные кожухо-трубчатый реактор синтеза метанола и адиабатический реактор одностадийного синтеза ДМЭ [34, 35]. Процесс проводят с рециклом непрореагировавшего синтез-газа. Для варианта использования в качестве сырья синтез-газа H₂/CO ≥ 2, технологиче-

ская схема разделения продуктов включает в себя двухфазный сепаратор, абсорбцию ДМЭ из газовой фазы метанолом, дегидратацию насыщенного абсорбента, разделение смеси метанол/ДМЭ/вода методом ректификации [36]. В случае использования синтез-газа с H_2/CO , близким к 1, схемой предусмотрена очистка циркулирующего потока синтез-газа от CO₂ с применением методов абсорбции (моноэтаноламин, диалкиловый эфир полиалкиленгликоля) и адсорбции на цеолитах [37, 38].

Вариант выделения ДМЭ и CO₂ из газового потока циркулирующего синтез-газа методом абсорбции рассмотрен также в патентах компаний GastecNV (Нидерланды) [39], Leuna-WerkeAG (Германия) [40], NipponKoKanCorporation (Япония) [41], ИК СО РАН [42], UOP [43].

Сопоставление основных показателей работы известных технологии представлено в табл. 2.

Лицензиар	JFE	KOGAS	Air Products	HaldorTopse
H ₂ /CO	1.0	1.0	0.7	2.0
Реактор, слой катализатора	Сларри	Неподвижный	Сларри	Неподвижный
<i>T</i> , °C	250-280	230-280	250-280	210-290
<i>P</i> , МПа	5	6	5-10	7–8
Конверсия СО за проход, %	50	65	33	18
Общая конверсия СО, %	96	82	89–93	-
ДМЭ, мол. %	93	67	30-80	60–70

Таблица 2. Показатели работы технологий одностадийного синтеза ДМЭ

Показатели	Единицы измерения	Схема 1, 2 стадии	Схема 2, 1 стадия		
Мощность по ДМЭ	тыс. т/год	24.8	21.6		
Природный газ	м ³ /т (ДМЭ)	1050	1180		
Топливный газ (риформинг)	м ³ /т (ДМЭ)	520	590		
Синтез-газ	м ³ /т (ДМЭ)	4207	4725		
Электроэнергия	кВт/т (ДМЭ)	274	342		
Пар водяной ($P = 4.0 \text{ M}\Pi a$)	Гкал/т (ДМЭ)	1.86	3.65		
Оборотная вода	м ³ /т (ДМЭ)	67	109		

Таблица 3. Расходные коэффициенты сырья и энергоресурсов

Наряду с абсорбционными методами для конденсации ДМЭ предлагаются методы глубокого охлаждения контактного газа после реактора синтеза ДМЭ с применением низкотемпературных хладоагентов – аммиака, ДМЭ, этилен-пропиленовой смеси [44–46]. Но следует понимать, что реализация данного метода сопряжена с дополнительными энергозатратами; кроме того, на нефтехимическом заводе должна быть предусмотрена определенная инфраструктура.

Таким образом, анализ технологий одностадийного синтеза ДМЭ показывает, что для выделения ДМЭ из жидкой фазы, представляющей собой смесь метанол/ДМЭ/вода, применяют две последовательно соединенные ректификационные колонны. Для выделения ДМЭ из газовой фазы применяют метод абсорбции с использованием в качестве абсорбента метанола – побочного продукта одностадийного синтеза ДМЭ. Кроме того, из потока циркулирующего синтез-газа методом абсорбции выделяют СО2, который для увеличения степени использования углерода в схеме направляют на стадию получения синтез-газа. Наряду с этим, для получения дополнительного количества ДМЭ практически во всех схемах предусмотрена стадия дегидратации метанола.

Сопоставление капитальных и эксплуатационных затрат для получения ДМЭ различными способами

Моделированию технологии одностадийного синтеза ДМЭ в ПО Aspen Plus посвящен ряд работ [45, 47–49]. Но они, как правило, не рассматривают схемы выделения ДМЭ из газовой фазы, а направлены на разработку способов утилизации СО₂.

В настоящей работе проведен расчет и сравнение энергетических и капитальных затрат синтеза ДМЭ с использованием ПО Aspen Plus для условий РФ по двум схемам получения ДМЭ: Схема 1 предполагает получение ДМЭ через стадию дегидратации метанола; Схема 2 – получение ДМЭ в одну стадию. Для расхода свежего синтез-газа 575 кмоль/ч при прочих равных условиях (P =5.0 МПа, КЦ = 5) мощность производств по товарному ДМЭ с концентрацией 97 мас. % для Схемы 1 и Схемы 2 составит 3.1 и 2.7 т/ч соответственно.

Расход сырья и энергоносителей (электроэнергия, пар, оборотная вода) для производства 1 т ДМЭ для двух схем представлен в табл. 3.

Схема 2 отличается повышенными затратами водяного пара и электроэнергии, что обусловлено необходимостью регенерации большого количества абсорбента (метанола), с последующим выделением из абсорбента в ректификационной колонне ДМЭ, и возврата CO₂ в реактор синтеза ДМЭ; для этого в схеме предусмотрен дополнительный нагнетательный компрессор (с 1.0 МПа после отпарной колонны до давления синтеза ДМЭ – 5.0 МПа).

Сравнение капитальных затрат на строительство установки получения ДМЭ из синтез-газа заданной мощности, включая обвязку трубопроводами, КИПиА, изоляцию, покраску, бетонный фундамент и металлические конструкции, представлены в табл. 4.

Несмотря на практически равное количество единиц оборудования, Схема 2 отличается большей металлоемкостью, обусловленной необходимостью разделения ДМЭ и СО₂ в газовой фазе с применением абсорбционных методов.

На основе распределения затрат произведена оценка общих инвестиционных затрат (Total Capital Investment) для реализации каждой из рассматриваемых схем. С учетом строительства производственных и административных помещений, инженерно-технического надзора и соб-

Таблица 4. Количество и стоимость оборудования

Тип основного технологического	Схема	1, 2 стадии	Схема 2	2, 1 стадия	
оборудования	количество	стоимость, тыс. \$	количество	стоимость, тыс. \$	
Реакторное	2	2 1212.5 1			
Колонное	2	703.3	4	3002.0	
Теплообменное, в т.ч.	13	3224.2	12	3395.5	
кипятильник	кипятильник 2 –				
конденсатор	2	2 – 2		_	
пароподогреватель	2	_	2	_	
рекуператор	2	_	1	_	
холодильник	5	_	4	_	
Компрессорное	2	3714.0	3	4292.0	
Насосное	3	45.0	4	116.0	
Емкостное	3	784.0	4	2380.0	
ИТОГО	38	9683.0	40	14703.0	

ственных оборотных средств для эксплуатации установки общие затраты для Схемы 1 составляют 10.93 млн. \$, для Схемы 2 – 16.6 млн. \$. Удельные общие инвестиционные затраты для Схемы 1 получения ДМЭ в две стадии могут быть оценены на уровне 440.8 \$/т (ДМЭ), что в 1.7 раза меньше, чем для Схемы 2 получения ДМЭ в одну стадию – 768.5 \$/т (ДМЭ).

При стоимости природного газа 4 руб/м³ с учетом расходных коэффициентов сырья и вспомогательных материалов в зависимости от внутренней стоимости энергоресурсов себестоимость ДМЭ для Схемы 1 и 2 может быть оценена на уровне 350–375 и 430–455 \$/т (ДМЭ) соответственно, что хорошо согласуется с данными [45].

Основная причина высокой себестоимости ДМЭ в случае одностадийной схемы заключается в затратах на его выделение из потока синтезгаза (избыточное колонное и емкостное оборудование), несмотря на выигрыш в энергетике за счет отсутствия дополнительных стадий охлаждения и нагревания между реакторами. Это делает перспективным применение одностадийной схемы синтеза ДМЭ для создания технологий превращения ДМЭ в ценные нефтехимические продукты напрямую, без стадии его концентрирования из газового потока [50–53].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен расчет энергозатрат и капиталоемкости для двух схем получения ДМЭ – через стадию синтеза метанола и в одну стадию на бифункцио-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

нальном катализаторе. Показано, что одностадийная схема синтеза ДМЭ по обоим показателям уступает двухстадийной, при этом ключевым фактором увеличения затрат при реализации одностадийного маршрута является сложность схемы выделения ДМЭ из газовой фазы.

Таким образом, можно сказать, что технология одностадийного синтеза ДМЭ эффективна только в случае его последующей переработки в ценные продукты нефтехимии (олефины, углеводороды С₅₊, оксиметилированые эфиры и т.д.), без необходимости его концентрирования из потока газовой фазы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Афокин Михаил Иванович, младший научный сотрудник, https://orcid.org/0000-0001-7182-2229

Магомедова Мария Владимировна, к.т.н., зав. сектором разработки технологий и кинетики гетерогенно-каталитических процессов, https://orcid. org/0000-0003-1008-1580

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г., Давыдов И.А., Хаджиев С.Н. Синтез олефинов из диметилового эфира на стабилизированном Mg-HZSM-5/ Al₂O₃-катализаторе: влияние условий реакции на состав и соотношение продуктов // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 665–673. https://doi.org/10.7868/ S0028242117050112
- Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г., Ионин Д.А., Афокин М.И., Голубев К.Б., Хаджиев С.Н. Влияние состава сырья и среды на селективность образования и распределение углеводородных групп в синтезе бензина из оксигенатов // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 674–679. https://doi.org/10.7868/ S0028242117060077
- Haltenort P., Hackbarth K., Oestreich D., Lautenschütz L., Arnold U., Sauer J. Heterogeneously catalyzed synthesis of oxymethylene dimethyl ethers (OME) from dimethyl ether and trioxane // Catalysis Communications. 2018. V. 109. P. 80–84. https://doi.org/10.1016/j. catcom.2018.02.013
- Park S., Kim H., Choi B. Effective parameters for dme steam reforming catalysts for the formation of H₂ and CO // J. Ind. Eng. Chem. 2010. V. 16. № 5. P. 734–740. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.07.010
- URL: https://matthey.com/en/products-and-services/ chemical-processes/licensed-processes/dimethyl-etherprocess \ сайт компании «Johnson Matthey» (дата обращения 07.07.2020)
- URL: https://www.topsoe.com/ru/tehnologii/ dimetilovyy-efir \ сайт компании «HaldorTopsoe» (дата обращения 07.07.2020)
- URL: https://www.mgc.co.jp/eng/products/nc/dimethylether.html \ сайт компании «Mitsubishi Gas Chemical» (дата обращения 07.07.2020)
- URL: https://www.mhi.com/products/energy/dimethyl_ ether_plant.html \ сайт компании «Mitsubishi Heavy Industries» (дата обращения 07.07.2020)
- Yotaro O., Masahiro Y., Tsutomu S., Osamu I., Takashi O., Norio I. New direct synthesis technology for DME (Dimethyl Ether) and its application technology // JFE technical report. 2006. № 8. P.34–40.
- 10. Peng X., Diamond B.W., Tsao T.R., Bhatt B.L. Separation process for one-step production of dimethyl ether from synthesis gas // Patent US № 6458856 B1. Publ. 2002
- Azizi Z., Rezaeimanesh M., Tohidian T., Rahimpour M.R. Dimethyl ether: A review of rechnologies and production challenges // Chemical Engineering and Processing 2014. V. 82. P. 150–172. https://doi.org/10.1016/j. cep.2014.06.007
- Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Костюкович Ю.Ю. Способ получения диметилового эфира методом одностадийного синтеза и его выделения // Патент РФ № 2528409. Опубл. 2013.

- Поликаров И.В. Синтез диметилового эфира из синтез-газа. Дисс. ... к.х.н. по спец. 02.00.13-Нефтехимия. ИНХС РАН. 2003. 137 с.
- Матышак В.А., Садыков В.А., Сильченкова О.Н., Лин Г.И., Розовский А.Я. Влияние свойств поверхности γ-Al₂O₃ на превращение метанола в ДМЭ по данным ИК-спектроскопии *in situ* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 126–133. https://doi.org/10.31857/ S0453881120010074
- Магомедова М.В., Старожицкая А.В., Афокин М.И., Перов И.В., Кипнис М.А., Лин Г.И. Математическое моделирование и расчет процесса получения метанола по реакции гидрирования CO₂ // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 786–792.
- Peng D.Y., Robinson D.B. A new two-constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundamen. 1976. V. 15. № 1.P. 59–64. https://doi.org/10.1021/ i160057a011
- Seider W.D., Seader J.D., Lewin D.R. Product & Process Design Principles. Second Edition. John Wiley & Sons, 2004
- Piazzi S., Zhang X., Patuzzi F., Baratieri M. Techno-economic assessment of turning gasification-based waste char into energy: A case study in south-tyrol // Waste Management. 2020. V. 105. P. 550–559. https://doi. org/10.1016/j.wasman.2020.02.038
- Xiang D., Yang S., Mai Z., Qian Y. Comparative study of coal, natural gas, and coke-oven gas based methanol to olefins processes in China // Computers & Chemical Engineering. 2015. V. 83. № 5. P. 176–185. https://doi. org/10.1016/j.compchemeng.2015.03.007
- Ohno Y. New Clean Fuel DME // DeWitt Asia Pacific Global Methanol & MTBE Conference (Ho Chi Minh City, Vietnam, 3-5 March 2008)
- Ogawa T., Inoue N., Shikada T., Ohno Y. Direct dimethyl ether synthesis // J. of Natural Gas Chemistry. 2003. V. 12. № 4. P. 219–227
- Ohno Y., Yoshida M., Shikada T., Inokoshi O., Ogawa T., Inoue N. New direct synthesis technology for dme (dimethyl ether) and its application technology // JFE Technical Report. 2006. № 8. P. 34
- Ogawa T., Inoue N., Shikada T., Inokoshi O., Ohno Y. Direct dimethyl ether (DME) synthesis from natural gas // Studies in Surface Science and Catalysis. 2004. V. 147. P. 379–384. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80081-8
- 24. Ohno Y., Yagi H., Inoue N., Okuyama K., Aoki S. Slurry Phase reactor technology for DME direct synthesis // Intern. J. of Chemical Reactor Engineering. 2010. V. 8. № 1. P. A109. https://doi.org/10.2202/1542-6580.2267
- Cho W., Song T., Mitsos A. McKinnon J.T., Ko G.H., Tolsma J.E., Denholm D., Park T. Optimal design and operation of a natural gas tri-reforming reactor for DME synthesis // Catalysis Today. 2009. V. 139. № 4. P. 261– 267. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.051

- URL: https://www.engineering-airliquide.com/ru/rectisoltm-ochistka-sintez-gaza\ сайт компании «Air Liquide Engineering & Construction» (дата обращения 07.07.2020).
- 27. URL: https://www.clariant.com/ru-RU/Business-Units/ Industrial-and-Consumer-Specialties/Gas-Treatment \ сайт компании «Clariant» (дата обращения 07.07.2020)
- Song D., Cho W., Lee G., Park D.K., Yoon E.S. Numerical analysis of a pilot-scale fixed-bed reactor for dimethyl ether (DME) synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 4553–4559. https://doi.org/10.1021/ie071589e
- 29. Cho W., Mo Y., Song T., Lee H., Baek Y., Denholm D., Ko G., Choi Ch. Production of DME from CBM by KOGAS DME process // Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society. 2011. V. 22. № 6. P. 925–933. https://doi.org/10.7316/khnes.2011.22.6.925
- Yang Sh., Qian Y., Yang S. Development of a full CO₂ Capture process based on the rectisol wash technology // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 21. P. 6186–6193. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00747
- Kim I.H., Kang B.J., Yoon E.S. Design modification study on DME direct synthesis technology // Proceedings of the 11th International Symposium on Process Systems Engineering, 15–19 July 2012, Singapore
- Cho W. KOGAS DME activities for commercialization // 7th Asian DME Conference. November, 16, 2011.
- 33. Air Products & Chemicals, Inc. and Eastman Chemical Company. Topical Report. Liquid phase dimethyl ether demonstration in the LaPorte alternative fuels development unit. 2001. 176 pp.
- Dybkjaer I., Hansen J.B. Large-scale production of alternative synthetic fuels from natural gas // Natural Gas Conversion IV Studies in Surface Science and Catalysis. 1997. V. 107. P. 99–115. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80322-9
- Jones G.R., Holm-Larsen H., Romani D., Sills R.A. DME for power generation fuel: supplying India's southern region // Petrotech-2001. New Delhi. India. 2001
- Voss B., Joensen F., Hansen J.B. Preparation of fuel grade dimethyl ether // Patent US № 5908963. Publ. 1999.
- 37. Мадсен Й. Способ получения диметилового эфира // Патент РФ № 2469017. Опубл. 2010.
- 38. Роструп-Нильсен Т., Мадсен Й. Способ получения продукта диметилового эфира (варианты) // Патент РФ № 2008149042. Опубл. 2010.
- Siebrand T.A., Vvan der Ham Aloysius G., Van Hessem Marco R. Method for the preparation of dimethyl ether // Patent WO № 9921814.Publ. 1997.
- 40. Becker K., Holm R., Kohl G., Schmidt G., Timm D. Direct preparation of dimethyl ether from synthesis gas with controllable purity, useful for aerosols or for domestic and industrial heating // Patent DE № 4222655. Publ. 1994.

- 41. *Fujimoto K., Mizuguchi M., Ogawa T., OhnoY., Ono M., Shikada T.* Method and apparatus for producing dimethyl ether // Patent US № 6147125.Publ. 2000.
- 42. *Мысов В.М., Ионе К.Г., Пармон В.Н.* Способ получения моторных топлив из углеродсодержащего сырья // Патент РФ № 2143417. Опубл. 1998.
- 43. Бодзано А. Интеграция способа конверсии оксигенатов в олефины с прямым синтезом диметилового эфира // Патент РФ № 2011103176. Опубл. 2012.
- 44. *Kortbeek A.G.T., Scheffer B.* Production of dimethylether // Patent GB № 2253623. Publ. 1992.
- Mevawala Ch., Jiang Y., Bhattacharyya D. Plantwide modeling and analysis of the shale gas to dimethyl ether (DME) process via direct and indirect synthesis routes // Applied Energy. 2017. V. 204. P. 163–180. https://doi.org/10.1016/j.apenergy. 2017.06.085
- 46. Розовский А.Я., Лин Г.И., Котельников В.Н., Майдуров Н.П., Петров В.Н., Бранд Б.Б., Махлин В.А. Комплексный способ производства диметилового эфира из углеводородных газов // Патент РФ № 2220939. Опубл. 2002.
- Zhang Y., Zhang S., Benson T. A Conceptual design by integrating dimethyl ether (DME) production with trireforming process for CO₂ emission reduction // Fuel Processing Technology. 2015. V. 131. P. 7–13. https:// doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.006
- Parvez A.M., Mujtaba I.M., Hall P., Lester E.H., Wu T. Synthesis of bio-dimethyl ether based on carbon dioxide-enhanced gasification of biomass: process simulation using aspen plus // Energy Technol. 2016. V. 4. P. 526–535. https://doi.org/10.1002/ente.201500349
- Peral E., Martín M. Optimal production of dimethyl ether from switchgrass-based syngas via direct synthesis // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 7465-7475. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00823
- 50. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Лин Г.И., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Графова Г.М. Способ получения экологически чистого высокооктанового бензина // Патент РФ № 2442767. Опубл. 2012.
- Magomedova M.V., Galanova E.G., Afokin M.I., Kipnis M.A., Matieva Z.M., Maksimov A.L. Design and operationof a pilotplant for syngas to low-aromatic gasoline via DME // J. Nat. Gas. Sci. Eng. 2020. V. 78. P. 103288. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103288
- 52. *Haldor Topsoe A.* // S. EUR 11808 Selective hydrocarbon synthesis. Demonstration project. 1988. P. 23.
- 53. *Мысов В.М., Степанов В.Г., Ионе К.Г.* Способ получения углеводородных бензиновых фракций из синтез-газа // Патент РФ № 2339603. Опубл. 2008.

УДК: 620.93+665.5.032.57.092

ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В МИРЕ (ОБЗОР)

© 2021 r. Guangyan Liu¹⁻⁴, Pengliang Sun¹⁻⁴, Yaxiong Ji¹⁻⁴, Yuanhao Wang^{1-4,*}, Hai Wang^{1-4,*}, Xinning You¹⁻⁴

¹ College of Civil and Architecture Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004 China ² Guangxi Engineering and Technology Center for Utilization of Industrial Waste Residue in Building Materials, Guilin, Guangxi, 541004 China

³ Guangxi Beibu Gulf Engineering Research Center for Green Marine Materials, Guilin, Guangxi, 541004 China ⁴ Guangxi Key Laboratory of New Energy and Building Energy Saving, Guilin, Guangxi, 541004 China *E-mail: gxwangyuanhao@gmail.com; hbwanghai@gmail.com

> Поступила в редакцию 11 мая 2019 г. После доработки 20 декабря 2020 г. Принята к публикации 14 января 2021 г.

В работе представлены процессы пиролиза горючих сланцев. Также рассмотрены ключевые преимущества и недостатки печей сухой перегонки горючих сланцев, используемых в различных технологических решениях, применяемых в Китае и других странах мира. Исследована тенденция развития процессов пиролиза горючих сланцев. Представлен обзор современных существующих технологий пиролиза горючих сланцев, таких как пиролиз с применением печи типа Fushun, процессы пиролиза и декарбонизации в псевдоожиженном слое, процессы добычи горючих сланцев с конвекционным нагревом, применение печей сухой перегонки АТР, ICP и т. д. Выявлены и изучены основные проблемы, присущие данным технологическим решениям. Также представлены данные о степени извлечения сланцевой нефти.

Ключевые слова: горючие сланцы, анализ энергоэффективности, процессы пиролиза горючих сланцев, степень извлечения сланцевой нефти, процессы декарбонизации

DOI: 10.31857/S0028242121020027

Темпы роста мировой экономики привели к увеличению спроса на углеводородные энергоресурсы, что повлияло на развитие альтернативных нефтяных источников энергии. Потенциальным сырьем для получения углеводородов является сланцевая нефть, но ее запасы примерно в 5.4 раза меньше запасов горючих сланцев.

Горючий сланец – разновидность твердого ископаемого топлива с низким значением теплоты сгорания, низким содержанием масел и высоким содержанием золы [1]. В основном применяют два метода разработки и использования горючих сланцев: первый – выработка электроэнергии посредством прямого сгорания сланцев, второй – низкотемпературная сухая перегонка с целью получения сланцевой нефти.

Мировой запас и распределение ресурсов сланцев. Мировые запасы горючих сланцев колос-

сальны, посредством их переработки можно получить 400 млрд т сланцевой нефти, данная цифра на 150 млрд т выше мировых запасов сырой нефти. В связи с этим горючие сланцы выступают потенциальным ресурсом для генерирования энергии. США занимают первое место по запасам горючих сланцев, на их долю приходится 70% от общего мирового объема запасов. Степень разведки ресурсов горючих сланцев достаточно низкая, и большинство стран не приводят точных объективных данных по объемам залежи горючих сланцев. На сегодняшний день только ряд стран проводят детальную разведку ресурсов горючих сланцев, это США, Россия, Эстония, Бразилия и Австралия. В табл. 1 приведены статистические данные по запасам горючих сланцев, сведенные к запасам сланцевой нефти [2].

Введение в процессы подземного пиролиза горючих сланцев. Процессы пиролиза горючих

1	1						
Mo	Страна	Сланцевый резервуар	Год	Mo	Страна	Сланцевый резервуар	Год
JNO	Страна	(100 млн т)	оценки	JNG	Страна	(100 млн т)	оценки
1	США	3035.66	2003	6	Иордания	52.33	1999
2	Китай	476.44	2006	7	Австралия	45.31	1999
3	Россия	387.70	2002	8	Эстония	24.94	2000
4	Бразилия	117.34	1994	9	Италия	14.31	2000
5	Канада	63.00	1997	10	Франция	10.02	1978

Таблица 1. Статистические данные по запасу горючих сланцев, сведенные к запасам сланцевой нефти по основным странам мира

сланцев делятся на подземный и наземный пиролиз. При подземном пиролизе, или пиролизе *in situ*, горючий сланец нагревается непосредственно в месте залежи, после чего продукты пиролиза (сланцевая нефть) извлекаются из места залежи ископаемого. Данный процесс сопровождается загрязнением подземных горных пород вследствие утечки нефти и газа, а также низкой производительности по добыче сланцевой нефти [3].

Существуют три основных способа, посредством которых генерируют энергию для процесса сухой перегонки горючих сланцев в месте залежи: первый – сжигание части донного сланца или полукокса для выработки тепла для нагрева сланца; второй – нагнетание горячего дымового газа или пара в место залежи; третий – нагревание топочного горючего сланца посредством электроэнергии. Технологию подземного пиролиза горючих сланцев используют в США, но на данный момент технология находится на экспериментальной стадии и не имеет промышленного применения [4].

В настоящее время некоторые научно-исследовательские институты и компании изучают возможность применения альтернативных источников энергии для добычи сланца, таких как энергия ветра, солнечная и ядерная энергетика.

Использование энергии ветра. Компания РугоРhase Inc. (США) специализируется на коммерческой эксплуатации подземных запасов тяжелой нефти. В компании применяют радиочастотную технологию (РЧ) для добычи сланцевой нефти в месте залежи. Во время эксплуатации по технологии РЧ возможно не только нагревать слой с залежами сланца, но также накапливать энергию ветра и регулировать тепловой КПД посредством перераспределения воздушных потоков для достижения стабильного напряжения. Данная технология охраняется патентом [5]. Технология РЧ широко

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

использовалась при добыче и нагревании горючих сланцев *in situ*. Использование энергии ветра приносит очевидные экономические и экологические преимущества. Благодаря использованию энергии ветра, выбросы и дорогостоящие работы по разделению и рециркуляции CO₂ были значительно сокращены.

Использования солнечной энергии. Компания Heliosat ведет проектные исследования, связанные с системой выработки энергии из космического пространства. Heliosat применяет метод экономической эффективности для анализа стоимости сланца и экономической значимости продукта. Основная идея процесса заключается в следующем: несколько триллионов солнечных элементов размещаются на внешней поверхности батареи для генерирования солнечной энергии из космического пространства, далее посредством микроволнового излучения накопленная энергия передается в область залежи сланца. Данная технология может в значительной степени снизить стоимость используемой энергии и выступить потенциальным решением для процессов пиролиза горючих сланцев.

Ключ к решению проблемы. Недавно было завершено проектирование многоразового космического аппарата, и следующим шагом является проектирование стартовой системы [5].

Использование ядерной энергии. Исследовательский проект Национальной лаборатории Айдахо (Idaho National Laboratory) направлен на разработку и использование высокотемпературных газовых реакторов (HTGR), используемых для получения новых энергетических ресурсов. Данное исследование является частью нового поколения дизайн-проектов атомной электростанции. Применение ядерной энергии не только дает возможность генерировать достаточное количество энергии для добычи сланцевой нефти в месте залежи, но также

	апэтизоноппэТ	Газогенераторный газ	Цикл	-	Дым				Цикл		Сухой газ		Γa3		I			1 d3		Ţ	Сланцевая зола				Сланцевая зола	
	Выход эвкалиптового алюминиевого масла, %	65–75	85		~ 100				I		80		80-85		I		00	00			96-06				I	
	печи, псаность одной печи, печи, печи, печи, печи, печи,	100–200	300-400		50				I		25		0-50	Ċ	+ 7		602	nc		(0-0				I	
	Размер частиц сырья, мм	10–75	15-75		Порошок				I		8-65		Ι	Полотон	NULLUN		Πομιομοί	порошок		ţ	Порошок				Порошок	
тае	Цечь сухой перегонки	Вертикальный ци-	линдр Квадрат	4	Псевдоожиженный	слой			Круглый контур		Квадрат		Вертикальный ци-	Портовити	льсвдоожимспави отой	NIUN		псевдоожиженныи	слои	2	вертикальныи	dдницил			I	
орючих сланцев в Ки	а кинэддэна анелет атэоннэпшимодп	Промышленный	Неиндустриальный	4	Промышленный				Промышленный		Промышленный		Промышленный	Пош		КИН		IINJIOTHERE ACHERTA-	КИН	F	I орячее непрерыв-	ное тестирование			Тестирование	
процессы пиролиза 1	йимээриотонхэ Технологичесс	Печь типа Fushun геог	[0-0] Газовая квадратная	печь Maoming [9]	Кипячение в	кипящем слое и	декарбонизация	(Шанхай) [10]	Комбинированная	сухая перегонка	Круглая печь	Maoming	Печь квадратной		т as шолго и прима отализата тара	сланцевои пере-			женнои сухои пере-		Двоиная псевдо-	ожиженная сухая	перегонка (Darien	River) [12]	Новый метод сухой	перегонки DG [13]
BHbIG	$\bar{\mathcal{N}}$	-	2		ς				4		S		9	-	-		ſ	4		0	Ś				4	
Таблица 2. Оснс	иғадәдөпоппэт дотэМ						Газовый	теплоноситель											F	і вердыи	теплоноситель					

GUANGYAN LIU и др.

140



Рис. 1. Принципиальная схема технологического процесса Fushun.

позволяет избежать негативного воздействия ископаемого топлива на окружающую среду. Высокотемпературные газовые реакторы атомных электростанций применяются не только для процессов пиролиза горючих сланцев, но также и для переработки нефти [5].

Введение в процессы пиролиза горючих сланцев в Китае. Основные технологии по сухой перегонке горючих сланцев приведены в табл. 2.

Печь сухой перегонки Fushun в Китае может быть разделена на нижнюю и верхнюю части. Производственный процесс представлен на рис. 1. Горючий сланец вводят в верхнюю часть печи, после чего секция сухой перегонки в верхней части печи контактирует с газовым теплоносителем для сушки. Затем горючий сланец нагревают до температуры приблизительно 500°С для осуществления процесса сухой перегонки. Далее получившаяся нефтегазовая смесь выгружается из верхней части печи. После охлаждения полученную сланцевую нефть и полукокс, образовавшийся в результате сухой перегонки, направляют в нижнюю часть печи, где продукты реакции сгорают и газифицируются с помощью воздуха и водяного пара, а образовавшаяся при этом зола выгружается со дна печи. Синтез-газ, образовавшийся в процессе полукоксования и газификации водяного пара с воздухом, по-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

ступает в секцию для пиролиза в качестве газового теплоносителя для нагрева горючего сланца [14].

Квадратная печь Maoming – внутренняя блочная печь, нагреваемая газовым потоком, которая используется для нагревания сланца и осуществления процесса сухой перегонки. В печи применяется циркулирующий газ для нагрева носителя. Технология может обрабатывать горючие сланцы фракцией 15-74 мм. Блок пиролиза состоит из трех частей: подачи сырья, пиролиза и конденсации и выгрузки золы, рабочая температура составляет 550-600°С. Сланцевый полукокс, полученный в ходе сухой перегонки, сжигается в средней части печи для выработки тепла, а полученная сланцевая зола удаляется из корпуса печи после теплообмена в секции охлаждения. Квадратная печь Maoming имеет простую конструкцию и обеспечивает высокий выход сланцевой нефти, но из-за большого количества газа, выходящего из печи, устройство для извлечения конденсата достаточно габаритное, и процесс рециркуляции газа затруднителен.

Процесс полного цикла эксплуатации технологии. Схема полного цикла процесса приведена на рис. 2. В последние годы была представлена новая технологическая схема процесса сухой перегонки горючих сланцев. Теплоносителем выступает газ, полученный в ходе перегонки, тепло для

GUANGYAN LIU и др.



Рис. 2. Технологическая схема полного цикла переработки горючих сланцев. Принципиальная схема потоков газа.

процесса сухой перегонки также обеспечивается газовым потоком. В печи для перегонки не протекает реакция горения, поэтому печь можно адаптировать под горючие сланцы различных марок. Это обусловлено тем, что процесс не зависит от реакции горения внутри печи для пиролиза, из-за чего технология имеет широкий диапазон применения. В декабре 2007 г. в Хуадане, провинция Цзилинь (Huadian, Jilin Province), был представлен комплексный проект по переработке горючих сланцев, основанный на данной технологической схеме. Годовая мощность переработки горючего сланца с сжиженным сланцем составила 3.0×10⁶ т, а ежегодная добыча сланцевой нефти составила 2.5×10⁵ т. На первом этапе было сконструировано 24 блока пиролиза, а на втором этапе еще 12 блоков.

Удаление масел из псевдоожиженного слоя горючих сланцев и процесс декарбонизации. Харбинский завод газификации и компания Shanghai Boshen Engineering Technology Co., Ltd. совместно разработали технологию сухой перегонки сланцев в псевдоожиженном слое и процесс декарбонизации (анализ Фишера). Теплоносителем процесса выступает высокотемпературный газ сухой перегонки. В псевдоожиженном слое также поддерживается высокая температура.

Газ сухой перегонки. Горючий сланец подвергается физическому измельчению, после чего направляется на процесс сухой перегонки. Когда пылевидный горючий сланец находится в псевдоожиженном состоянии, полученная в процессе пиролиза сланцевая нефть испаряется и органический конденсат может одновременно растворяться в потоке сухого перегонного газа. Таким образом, в процессе сухой перегонки в псевдоожиженном слое можно удалять органический конденсат из системы. Порошкообразный полукокс, образовавшийся в процессе сухой перегонки, сжижается и подвергается горению при высокой температуре и параллельном обогащении системы кислородом. Сланцевая нефть, полученная с помощью процесса декарбонизации в псевдоожиженном слое, применяется для производства органического сырья: ароматических углеводородов, легких нефтепродуктов и топлива. Таким образом, представленная технология имеет ряд преимуществ, связанных с высоким выходом сланцевой нефти, высоким коэффициентом использования сырья и низким уровнем загрязнения окружающей среды. Но в настоящее время процесс декарбонизации горючих сланцев в псевдоожиженном слое не применяется в промышленности.

Круглая печь Maoming была разработана на основе печи Fushun, предназначена для решения проблем, связанных с высоким содержанием воды и деструкцией горючих сланцев при пиролизе. Как и печь Fushun, данная печь предназначена для сухой перегонки горючих сланцев, но главное отличие состоит в том, что камера смешения газовых потоков находится в средней части печи. Использование смешанных газовых потоков уменьшает чувствительность к повреждению, вызванному перепадом давлений в корпусе из-за высокого содержания воды и тепла, исходящего от сланцев. На основе данного технологического решения было реализовано промышленное производство по переработке горючих сланцев, но процесс был остановлен из-за прекращения добычи сланцев в округе Maoмин (Maoming).

Процесс сухой перегонки горючих сланцев посредством горизонтального вращения. В июле 2005 г. Jiangsu Pengfei Group и филиал Китайского научно-исследовательского института по разведке и разработке нефтяных месторождений Langfang разработали первый в Китае 20-тонный горизонтальный конвертер для перегонки нефтяного песка. В августе того же года процесс был реализован на нефтяном месторождении Карамай в Синьцзяне (Karamay oil field, Xinjiang).

Монтаж и наладка. В сентябре 2005 г. в Китае успешно была реализована первая партия реакторов для работы на нефтяных песках, тем самым был восполнен пробел на внутреннем рынке по разработке и эксплуатации нефтеносных песочных месторождений. Процесс сухой перегонки состоит из пяти частей: подача сырья, сухая перегонка, охлаждение и разделение жидких и газовых продуктов, утилизация отработанной пыли и шлака,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

сжигание. Мелкие частицы сырья смешиваются с потоком дымового газа и нагреваются до температуры примерно 250°C, далее поток смешивается со сланцевой золой, нагретой до 750°С, и остывает до температуры 550°С, после чего подготовленное сырье поступает в секцию сухой перегонки, на выходе из которой получаются жидкие и газовые продукты. Продукты реакции поступают в секцию охлаждения и разделения, после которой сухой газ направляется на рецикл в качестве теплоносителя, шлак и зола поступают в секцию сгорания и пылеудаления, а тепло, полученное в ходе реакции горения, используется для нагрева системы в секции сухой перегонки. Часть сланцевой золы и обожжённого шлака удаляется и в ряде случаев используется для производства цемента и керамики.

Процесс сухой перегонки сланцев в псевдоожиженном слое Maoming. В 1967 г. компания Maoming Petroleum разработала технологию по каталитическому крекингу в жидком слое и процесс двухтопочной псевдоожиженной сухой перегонки сланцев, в котором осуществляется пиролиз сланцев и сжигание полукокса в псевдоожиженном слое. В настоящее время China Coal Longhua Harbin Coal Chemical Company проводит пилотные испытания процесса сухой перегонки сланца по данной технологии в Даляньхэ в Илань, провинции Хэйлунцзян (Dalianhe oil shale, Yilan, Heilongjiang Province). B технологии используются горючие сланцы с размером частиц 15 мм. На первом этапе сырье сушат дымовыми газами. Далее порошкообразный горючий сланец подается через двухножевую систему введения сырья в центральную часть печи сухой перегонки совместно с нагретой золой при дополнительном подогреве. Сырье нагревают до температуры около 480°С для образования паров сланцевой нефти и сухого дистилляционного газа, который далее отделяется и удаляется трехступенчатым циклонным сепаратором и возвращается в систему регенерации конденсата. Полукокс и зола, полученные в процессе сухой перегонки, смешиваются и возвращаются в секцию сухой перегонки. Оставшаяся зола выгружается за пределы печи и утилизируется, а горячий дымовой газ очищается от пыли и возвращается в печь для сухой перегонки.

Процесс сухой перегонки в псевдоожиженном слое в Maoming характеризуется высокой степенью превращения сырья, высоким значением по выхо-

Объект	Сланцевая нефть	Тепловой коэффициент печи, МДж∙т ⁻¹					
Потребление							
Горючие сланцы, т [.] т ⁻¹	24.5	5720					
Водород, т · т -1	0.0034	209060					
Уголь, т·т ⁻¹	неизвестно	24190					
Сжигание угля, т·т ⁻¹	неизвестно	20900					
Вода, т	6.21	_					
Электроэнергия, кВт·ч ⁻¹	622.33	3.6					
Продукт							
Пар, МДжт т ⁻¹	11289	_					
Суммарное потребление	154380	_					
энергии, МДж							
Эффективность, %	55.24						

Таблица 3. Энергоэффективность печи Fushun по производству 1 т сланцевой нефти [2]

ду сланцевой нефти и высокой суточной производительностью, но из-за сложности применяемого оборудования процесс эксплуатации достаточно дорогой и энергозатратный.

Процесс сухой перегонки DG, разработанный независимо от Даляньского технологического университета (Dalian University of Technology), представляет собой процесс сухой перегонки с применением твердого теплоносителя. Технология состоит из четырех частей: системы предварительного нагрева и сушки, системы сухой перегонки, системы сжигания полукокса и системы извлечения сланцевой нефти и газа. В качестве теплоносителя используется полукокс, который получается в результате пиролиза и перегонки сланца. Процесс сухой перегонки DG в основном предназначен для частиц горючего сланца фракцией менее 6 мм. После предварительного нагрева и сушки в камере полукоксования высокотемпературный угольный порошок подвергается смешению в камере смешения. При этом температура горючего сланца достигает 600°С. Пиролиз сланцев осуществляется в отдельном реакторе, где полученная зола выделяется и поступает на рецикл как твердый теплоноситель.

Данный процесс уже испытан в промышленности и в будущем может быть потенциальным решением для переработки сланцев. Процесс DG характеризуется высокими степенью превращения сырья, выходом сланцевой нефти, термической эффективностью и показателем по теплопроводности продукта сухой перегонки и низким уровнем воздействия на окружающую среду. Таблица 4. Энергоэффективность газовой квадратной печи Маотing по производству 1 т сланцевой нефти [5]

Объект	Сланцевая нефть	Тепловой коэффициент печи, МДж·т ⁻¹
Потребление		
Горючие сланцы, т·т ⁻¹	—	5862
Продукт		
Сланцевая нефть, кг·т ⁻¹	50.9	2131
Легкие УВ, кг т ⁻¹	13.1	549
Тепловой коэффициент	-	2530
по газу, МДж/Нм ³		
Эффективность, %	46	_

Анализ энергоэффективности сланцевой печи сухой перегонки. Для конкретного устройства преобразования тепловой энергии энергоэффективность представляет собой отношение выходной энергии, затраченной на получение продукта к энергопотреблению системы. Энергоэффективность – это основной показатель термодинамической эффективности для оценки процесса преобразования энергии. Показатель энергоэффективности – безразмерный индекс, который обычно выражается в процентах [15]. Формула расчета энергоэффективности:

$$\lambda = \frac{Ex_{\rm BX}}{Ex_{\rm BMX}},$$

где $Ex_{\rm BX}$ и $Ex_{\rm BMX}$ – входная и выходная энергия из системы соответственно.

Печь сухой перегонки типа Fushun. Теплота сгорания сланца: $Q_c = G \times V_c$. Основной тепловой поток: $Q = V \times C \times t$.

Показатели по потреблению энергии и энергоэффективности печи сухой перегонки типа Fushun представлены в табл. 3.

Данные по энергопотреблению и энергоэффективности газовой квадратной печи Maoming приведены в табл. 4.

Данные по энергопотреблению и энергоэффективности круглой печи Maoming в процессе пиролиза приведены в табл. 5.

Данные по энергопотреблению и энергоэффективности газовой квадратной печи типа Sanjiang SJ приведены в табл. 6. . .

гаолица 5. Энергоэффектив	вность кругло	ы печи Maoming
по производству 1 т сланцен	вой нефти [5]
		Тоннорой

. .

Проект	Сланцевая нефть	Тепловой коэффициент печи, МДж·т ⁻¹
Потребление		
Горючие сланцы, т·т ⁻¹	263	5862
Воздух, т т ⁻¹	489	209060
Уголь, т [.] т ⁻¹	2720	24190
Вода, т	218	_
Электроэнергия, кВт-ч	7060	_
Пар, МДж т ⁻¹	21400	_
Продукт		
Сланцевая нефть, кг т ⁻¹	45	1591
Топливо, кг т ⁻¹	8	334
Тепловой коэффициент по	5860	_
газу, МДж/Нм ³		
Эффективность, %	35	_

Новый промышленный метод сухой перегонки. Данные по энергопотреблению и энергоэффективности нового промышленного метода сухой перегонки представлены в табл. 7.

Основные процессы пиролиза горючих сланцев за рубежом. Основные зарубежные технологии по пиролизу сланцев приведены в табл. 8.

Бразильский процесс сухой перегонки Petrosix. Компания Petrobras в 1972 г. инвестировала в технологию по сухой перегонке горючих сланцев Petrosix. На ранних этапах в процессе пиролиза применялся газовый теплоноситель. Ежедневно тпо этой технологии можно было переработать 1600 т горючего сланца. Первая печь имела диаметр 5.5 мм и была разделена на две части. Верхняя часть печи предназначалась для сухой перегонки, а нижняя для охлаждения. На первом этапе горючий сланец направлялся через печь сухой перегонки сверху вниз, а в 1991 г. была создана новая печь сухой перегонки с газовым теплоносителем. Вследствие этого диаметр дистилляционной колоны вдвое увеличился (до 11 мм) и в четыре раза увеличилась суточная производительность – до 6000 т. В модифицированном процессе большая часть дистилляционного газа, получившегося в результате крекинга горючих сланцев, накапливалась в сланцевых нефтепродуктах, после чего смесь очищалась от горючих сланцев.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

Таблица 6.	Энергоэффективность	газовой	квадратной
печи SJ по п	роизводству 1 т сланце	вой нефт	и [8]

Объект	Сланцевая нефть	Тепловой коэффициент печи, МДж∙т ⁻¹
Потребление		
Битумный уголь Shenmu,	50000	30
$\mathbf{r} \cdot \mathbf{T}^{-1}$		
Воздух, т т ⁻¹	489	—
Уголь, т [.] т ⁻¹	2720	_
Вода, т	65	_
Электроэнергия, кВт ч	217	_
Пар, МДж·т ⁻¹	21400	_
Продукт		
Деготь, кг·т ⁻¹	3000	42.8
Газ сухой перегонки, кг·т ⁻¹	600	_
Тепловой коэффициент по	_	7500
газу, МДж/Нм ³		
Эффективность, /%	53.6	_

Процесс Kiviter. Период развития процесса Kiviter претерпевал много трудностей, из-за чего исследовательская работа по разработке процесса продолжалась в течение долгого времени. Схема производственного процесса представлена на рис. 3. В 1921 г. в Эстонии впервые был создан экспериментальный исследовательский центр и только спустя 3 года было создано промышленное предприятие. Теория процесса основана на вертикальной реторте. В отличие от печи типа Fushun, теплоноситель вводится в централь-

Таблица 7. Энергоэффективность нового промышленного метода DJ по производству 1 т сланцевой нефти [9]

Объект	Сланцевая нефть	Тепловой коэффициент печи, МДж∙т ⁻¹
Потребление		
Полукокс, т	0.4	30
Пар, т	0.44	_
Газ, м ³	200	24500
Вода, т	0.4	_
Электроэнергия, кВт·ч	64	—
Потребление тепла,	2340	—
кДж∙т ⁻¹		
Продукт		
Деготь, кг т ⁻¹	4000	_
Газ сухой перегонки,	600	—
кг·т ⁻¹		
Тепловой коэффициент	_	4000
по газу, МДж/Нм ³		
Эффективность, %	62.7	—

4пэтизоноппэТ	Циркуляционный сухой газ	Сгорание	Дым	Газификация син-	тез-газа Сгорание	Водород		Водород	Циркулирующий гоз	гаэ Сланцевая зола	Фарфоровые	шары Сланцевая зола	Сланцевая зола	Сланцевая зола	Сланцевая зола	Сланцевая зола
Выход %, аотяудодп	-08 90	70-	80 85-	100 86.5	76	91		85- 90	06	85-	90 06	90	96			
Пропускная способность одной печи, т/сут	6000	1000	10000	7550	9620	300		3000	900/1000	6000	6700	8/12/24	4			
Размер частиц, мм	6-50	10-125	3.2-50.8	25.4	63.5 12.7–	76.2 6–70		0–25	0-12.7	0–16	0-0	0-5	0-7			
Печь сухой перегонки	Вертикальная круглая печь	Горизонтальная кру-	глая печь Вертикальный конус	Вертикальный цилиндр	Вертикальный цилиндр			Горизонтальная на- клонно-поворотная	печь Горизонтальная на- к понио-повологиза	млонно-поворотная печь Горизонтальная на-	клонно-поворотная печь Горизонтальная кру-	глая печь LR печь сухой пере-	гонки Псевдоожиженный	слой Секционный турбу-	лентный слой Псевлоожиженный	слой Движущийся слой
Реализация процесса	Промышленный	Промышленный	Неиндустриальный	Полупромышленный	Полупромышленный	Технико-	экономическое обо- снование	Промышленный	Полупромышленный	Промышленный		Пилотная установка	Пилотная установка	Лабораторные иссле-	дования Лабораторные иссле-	дования Лабораторные иссле- дования
Страна раз- работчик	Бразилия	Эстония	CIIIA	CIIIA	CIIIA	Япония		Эстония	CIIIA	Австралия	Эстония	Германия	CIIIA	CIIIA	CIIIA	Австралия
Технология	Petrosix [16]	Kiviter [17-20]	SGR [21]	Mine Bureau	gas-fired [22] Палладий [23]	Jaseco [24]		Galoter [25]	Tosco-II [26]	ATP [27]	Enefit-280 [28]	LR [29]	HRS [30]	LLNL [31-36]	KENTORT II	[37, 38] CSIRO [39]
ŝ	1	2	ξ	4	2	9	_	-	7	ŝ	4	Ś	9	Г	~	6
Метод тепло- передачи	Газовый те- ппоноситель							Тведдый те- плоноситель								

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

Таблица 8. Основные зарубежные технологии пиролиза горючих сланцев

146

GUANGYAN LIU и др.



Рис. 3. Принципиальная схема печи сухой перегонки Kiviter 1000 т/сут.

ную часть печи сухой перегонки, а нефтяной битум, полученный при пиролизе, легко агломерируется на стенках печи. Поток теплоносителя, направленный перпендикулярно сечению печи, меняет свое направление на вертикальное. Производительность одной секции Kiviter составляет 40 т в час. В верхней части печи находятся две камеры, предназначенные для сухой перегонки сырья. Горючий сланец поступает в печь сухой перегонки сверху вниз, в ходе процесса циркулирующий газ и воздух могут поступать в камеру горения. Температура на входе в печи составляет 750°С, а в камере горения 800°С. Жидкие органические продукты, полученные в процессе пиролиза, конденсируются в сланцевую нефть. В сравнении с печью типа Fushun, процесс Kiviter включает в себя блок для сбора нефти и газа, но, к сожалению, в процессе Kiviter не используется «скрытая теплота» полукокса, как в процессе Petrosix.

Процесс сухой перегонки горючих сланцев Министерства энергетики США. Более десяти лет назад администрация США по горному делу разработала процесс сухой перегонки горючих сланцев с применением газового теплоносителя.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

Промышленные испытания технологии проводились с 1964 г. и в 1967 г. были успешно завершены. Схема производственного процесса представлена на рис. 4. По предварительным результатам, производительность по переработке сланцев составляет 2.5 млн т. Производительность по добыче сланцевой нефти составила около 8630 т. Диапазон размеров частиц сланца составляет ~25.4–63.5 мм, расход отработанных нефтепродуктов около 8.8%, выход по сланцевой нефти достигает 86.5%, прочность поперечного сечения печи сухой перегонки составляет 2.44 т/м². В промышленность было выпущено всего 15 комплектов печей сухой перегонки данной модели с суточной производительностью одного комплекта 7550 т.

Технология сухой перегонки United Oil SGR. США совместно с энергетической компанией SGR разработали технологию по сухой перегонке горючих сланцев, основанную на печи В-типа (Uniona "B"). Комбинированная печь сухой перегонки В-типа представляет собой вертикальную коническую печь. При помощи поршневого насоса сланцы загружаются в реакционный контур печи снизу вверх, а противотоком направляется горячий газо-

GUANGYAN LIU и др.



Рис. 4. Принципиальная схема процесса пиролиза горючих сланцев Министерства энергетики США.

вый теплоноситель. Нагрев и непосредственно реакция пиролиза осуществляются в средней части печи, а извлечение жидких и газовых продуктов реакции – в нижней секции. Фактически, технология сухой перегонки SRG - это печь В-типа с блоком газификации сланцевого полукокса. В комбинированной технологии используются частицы горючего сланца размером от 3.2 до 50.8 мм, температура процесса сухой перегонки варьируется в диапазоне от 500 до 520°С. После пиролиза жидкие органические продукты реакции направляются в нижнюю часть печи, где происходит процесс удаления примесей, таких как мышьяк. Твердые примеси удаляются в ходе двухэтапной промывки продуктов реакции водой, в результате которой твердый горючий сланец в виде порошка накапливается в водном резервуаре. Жидкие органические продукты содержат около 50×10⁻⁶ соединений мышьяка, концентрацию примесей мышьяка снижают до 2×10⁻⁶ посредством комбинации методов, характерных для нефтехимической отрасли, далее продукты реакции направляют в адсорбер, где удаляются еще 80% примесей. После этого полученная сланцевая нефть направляется на дальнейшую

обработку. Вода после сепарации используется для охлаждения системы, удаления аммиака и охлаждения сланцевой золы. После охлаждения 20 мас. % сланцевой золы прессуется до 1.44 т/м³ и направляется на подземное захоронение.

United Petroleum Corporation впервые разработала процесс пиролиза А-типа в конце 1940-х годов. Процесс аналогичен процессу пиролиза Втипа, за исключением того, что верхняя часть печи открыта, поэтому воздух может естественным образом поступать в печь, в результате чего в верхней части печи образуется полукокс из сланца. После сгорания полукокса горячий газовый поток нагревает сланцы для осуществления процесса пиролиза. Испытания процесса А-типа, проводились при относительно небольших мощностях (2 и 50 т/сут.). В 1954 г. в Колорадо был введен в эксплуатацию полупромышленный завод мощностью 350 т/сут. Мощность одной усовершенствованной печи составила 1200 т/сут. В течение шести недель выход сланцевой нефти составлял 85% от продуктивности по алюминию и стронцию, и только в 1958 г. на основе печи сухой перегонки В-типа была представлена экспериментальная установка в Кали-



Рис. 5. Схема процесса пиролиза горючих сланцев Galoter.

форнии. В 1973 г. в Калифорнии был введен в эксплуатацию процесс SRG с производительностью 3 т/сут. В данном процессе выход сланцевой нефти составил практически 100% от выхода по алюминию и стронцию, что позволило добывать сланцы с производительностью до 82%. Тепловую энергию преобразуют в сланцевую нефть и газ, из которых можно производить топливо с низкой и высокой теплотой сгорания для выработки электроэнергии или дополнительного топлива. Позднее United Oil Сотрапу ввела в эксплуатацию процесс, основанный на печи В-типа мощностью 10000 т/сут в Колорадо, но из-за экономических проблем процесс был заморожен после периода пробной эксплуатации. В отчете сказано, что блок перегонки работал нормально и выход по сланцевой нефти был достаточно высокий, но в оборудовании для удаления золы были выявлены некоторые проблемы.

Процесс сухой перегонки Galoter. В процессе Galoter применяется вращающаяся печь в отличие от аналогичных процессов, где применяется вертикальная печь. Горячая сланцевая зола выступает в качестве твердого теплоносителя. В ходе процесса к горючим сланцам поступает тепло от золы для

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

производства сланцевой нефти. Продукт сухой перегонки, такой как полукокс, поступает в камеру сгорания, а продукт сухой перегонки, такой как сланцевая зола, частично рециркулирует в качестве теплоносителя.

Технологическая схема эстонского процесса Galoter представлена на рис. 5. На первом этапе горючий сланец измельчается до частиц размером менее 25 мм. Частицы горючего сланца сначала нагревают до 110-140°С с помощью системы сухого предварительного нагрева, а затем направляют в циклонный сепаратор для разделения. Далее горючие сланцы смешивают с высокотемпературным теплоносителем из сланцевой золы в массовом соотношении 1:3. Во вращающемся реакционном блоке температура составляет 470-490°С, время пребывания составляет около 14-16 мин. Полукокс, сланцевая зола и сухой перегонный газ, полученные в процессе сухой перегонки, направляются в систему очистки, а сланцевая нефть направляется на переработку.

Технология Tosco II – это технология пиролиза горючих сланцев, разработанная частной компанией Tosco, США, в которой используются горючие



Рис. 6. Схема процесса пиролиза горючих сланцев Tosco-II.

сланцы с малым размером частиц. В 1955 г. компания Tosco, базирующаяся в Денвере, штат Колорадо (Denver, Colorado), в институте спроектировала установку мощностью 23 т/сут. В 1965 г. на основе представленной технологии в Парашуте, штат Колорадо (Parachut, Colorado), был построен полупромышленный завод, производящий 900 тонн сланцевой нефти в сутки, но предприятие было закрыто после испытаний.

Процесс сухой перегонки Tosco II представляет собой вращающийся барабан с керамическим шаровидным теплоносителем. Технологическая схема процесса представлена на рис. 6. В процессе в основном применяются частицы горючих сланцев размером 12.7 мм. Температура предварительного нагрева сырья составляет 260°С, смешение частиц сырья с теплоносителем осуществляется при температуре 680°С. Диаметр керамического шарика также составляет 12.7 мм. Далее горючие сланцы поступают в печь для сухой перегонки, где после предварительного нагрева до 480°С осуществляется процесс пиролиза.

Технология ATP (Alberta Taciuk Process). Технология ATP существенно отличается от техноло-

гии Galoter. Технологическая схема процесса представлена на рис. 7. Горючие сланы предварительно нагревают и сушат в печи, предназначенной для сухой перегонки, далее осуществляется пиролиз сланцев, после чего протекает процесс сжигания полукокса. Корпус печи разделен на четыре секции: сгорания, сухой перегонки, предварительного нагрева и охлаждения. В технологии используются горючие сланы с размером частиц менее 16 мм. Измельченные частицы горючих сланцев поступают в печь сухой перегонки, где горючие сланцы нагреваются и сушатся в секции предварительного нагрева (нагрев обеспечивается горячим дымовым газом). После этого частицы сланцев направляются в секцию сухой перегонки. Нагретые до температуры 500°С горючие сланцы смешиваются с сырьем. На выходе из секции сухой перегонки получаются сланцевая нефть, сухой перегонный газ и полукокс, который поступает в камеру сгорания и там сгорает до образования золы.

Процесс сухой дистилляции Joseco – это новая технология дистилляции сланца, независимо разработанная Японской сланцевой инжиниринговой компанией (Japanese Oil Shale Engineering



Рис. 7. Схема процесса АТР.

Сотрапу), включающая дробление и сортировку сланца, процессы сушки сланца, сухой дистилляции и газификации сланца, получение порошкового сланца и полукокса сухой дистилляции. Предполагается, что шесть японских компаний (Kobe Steel Corporation, Mitsubishi Heavy Industries, Japan Nippon Steel Co., Ltd., Japan Steel Pipe Company, Chiyoda Heavy Industry Construction Co., Ltd., Mitsui Shipbuilding Co., Ltd.) займутся процессами горения в кипящем слое и очистки выхлопных газов, а также комплексом общественных работ.

Процесс сухой перегонки Enefit-280. В 2008 г. Estonian Energy и Altota из Германии совместно разработали процесс сухой перегонки горючих сланцев Enefit-280, также известный как процесс Enefit. Процесс модернизируется в основном за счет сочетания технологии Galoter и технологии с циркулирующим псевдоожиженным слоем. Фронтальный процесс дробления, сушки, предварительного нагрева сланцев идентичны традиционному процессу Galoter, но различие заключается в процессе сжигания полукокса. Одно из отличий состоит в том, что сжигание полукокса и сухих дистилляционных газов происходит в циркулирующем кипящем слое. Другое отличие состоит в том, что сланцы подвергаются пиролизу в другом положении (в реторте

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

барабанного типа), и процесс заканчивается в камере разделения полукокса.

Технология LR (Lurgi-Ruhrgas). LR – это технология сухой перегонки с применением твердого теплоносителя, совместно разработанная компаниями Lurqi и Rourgas в Германии. По этой технологии можно перерабатывать уголь, горючий сланец, нефтеносный песок и другое сырье в жидкие углеводороды. Процесс сухой перегонки LR состоит из четырех частей: разделительная колонна, сборник теплоносителя, спиральный смеситель и блок сухой перегонки. Основным оборудованием является двухшнековый смеситель. Размер частиц горючего сланца в процессе сухой перегонки LR составляет ~0-5 мм. Высокотемпературный твердый теплоноситель (720°С) смешивается с частицами горючих сланцев в двухшнековом смесителе, после чего смесь поступает в реактор для сухой перегонки, где температура может достигать 520°С. Из сланцевой нефти, полученной сухой перегонкой, вымывают тяжелые нефтепродукты, дизельную фракцию и легкие углеводороды через промывочную колонну, а затем подают ее в разделительную колонну для извлечения легких углеводородов и несконденсированного газа, т. е. газа сухой перегонки с высокой теплотворной способностью.



Рис. 8. Принципиальная схема процесса HRNL LLNL.

Процесс системы рекуперации тепла (HRS) LLNL. В 1980 г. Татт с коллегами [40] из Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса (LLNL), США, разработали сегментированную технологию пиролиза горючих сланцев с турбулентным потоком. На основе данной технологии в сочетании с вертикальной горелкой был разработан процесс пиролиза термотвердого цикла, рис. 8. В этом процессе перемешанные исходный сланец с золой сланца подвергаются сушке и пиролизу, сухой газ, содержащий пыль и псевдоожиженную газовую смесь, выходит и пыль удаляется, полукокс и пыль вместе с предварительно нагретым воздухом поступают в горелку, нефть и газ охлаждаются и разделяются для получения конденсированного газа и сланцевой нефти, а часть несконденсировавшегося газа возвращается в псевдоожиженное сухое дистилляционное устройство.

В 1984 г. Diaz и др. [35] построили математическую модель, предназначенную для вышеупомянутого процесса. Блок риформинга был смоделирован математически с использованием серии реакторов с мешалкой периодического действия. Для численного моделирования горелки использовался метод конечных разностных сосредоточенных параметров. В процессе расчета имеется допущение, что рабочее состояние всей системы является стационарным, при этом учитываются химические и физические процессы, протекающие в дистилляторе, горелке и вспомогательном оборудовании. Математическая модель использовалась для моделирова-

ния процесса производительностью 30 галлонов/т горючих сланцев с суточным выходом 50000 баррелей нефтяного эквивалента для промышленных установок. Несмотря на то, что модель не была проверена, результаты расчета кажутся правдоподобными. В 1999 г. Eden с соавт. [41] на основе исследований Diaz, с применением предложенных математических моделей (используемых для расчета конверсии и температуры преобразования сланцевого керогена) и режима работы (при заданном масштабе реактора и влиянии основных параметров процесса при промышленной реализации (30 галлонов/т с производительностью 63100 т/сут.), была изучена система сухой перегонки сланцев с пост-цикловым расчетом температуры конверсии сланцевого керогена. Данные исследования послужили ориентиром для практической реализации технологии. В 1984 г. Vasalos с соавт. [36] смоделировали технологию, чтобы доказать, что печь сухой перегонки с псевдоожиженным слоем производительностью 1.5 т/сут. может быть создана посредством преобразования установки каталитического крекинга и успешно реализована в промышленности. Модель включает в себя смеситель для быстрого нагрева частиц горючих сланцев при физическом контакте с теплоносителем.

Процесс сухой перегонки KENTORT II, США. В 1986 г. в восточной части США была разработана концепция многоступенчатой переработки нефтяных сланцев KENTORT II, включающая пиролиз, стадию газификации и сжигания в псевдоожиженном слое с твердым теплоносителем. Диаметр псевдоожиженного слоя составляет 76 мм. Углеродный остаток и серосодержащее соединение генерируют газ, обогащенный H₂S, в зоне газификации. Полукокс с низким содержанием серы, полученный при газификации, направляется на сжигание. Горячая сланцевая зола обеспечивает теплом секцию газификации. Горячие газы и циркулирующие твердые частицы, образующиеся в результате газификации, обеспечивают теплом процесс пиролиза. В технологии KENTORT II применяется газовое отопление и два режима теплопередачи. Температура пиролиза в режиме газообразного теплообмена регулируется в секции пиролиза скоростью потока пара, температура пиролиза в режиме теплообмена с твердым теплоносителем регулируется скоростью потока теплоносителя из секции газификации в секцию пиролиза. Carter с коллегами [38] использовали процесс дистилляции KENTORT II для создания демонстрационной лабораторной установки производительностью 2.27 кг/ч, в которой оптимизированы температура сухой перегонки и время контакта. Из результатов исследований следует, что превращение углеродных и серосодержащих соединений в мягких условиях газификации протекает достаточно быстро, коксование и сопутствующие неблагоприятные реакции протекаю в меньшей степени, а агломерация частиц наблюдается только во время горения. Позже данный процесс был применен для пиролиза бразильских горючих сланцев, технологическое решение продемонстрировало очень хорошие результаты по производительности.

Австралийский процесс сухой перегонки **CSIRO.** В 1990 г. Научно-исследовательский отдел Австралийской федерации научных и промышленных исследований (CSIRO) в Научно-исследовательской лаборатории угольной и энергетической технологии Lukas Heights создали циклический процесс сухой перегонки горючих сланцев с интегрированным блоком сухой перегонки/сжигания, со скоростью подачи сырья 2 кг/ч. Технологическая схема процесса состоит из секций смешения и циркуляции сланцев, пиролиза и разделения продуктов. При пиролизе применяется движущийся псевдоожиженный слой. На первом этапе сырье предварительно нагревается до температуры реакции пиролиза, после чего часть сырья поступает в секцию хранения, а оставшаяся часть направляется в секцию пиролиза с псевдоожиженным слоем (температура 700~900°С). Нагрев системы осуществляется воздухом, разбавленным азотом, образовавшаяся в процессе зола утилизируется, а попутные дымовые газы направляются в секцию хранения сланцев для поддержания температуры.

Анализ энергетической эффективности печей сухой перегонки горючих сланцев. Бразильская печь Petroxex. Характеристики по потреблению энергии печью Petroxex представлены в табл. 9.

Эстония, neub Kvitt. КПД пeuu Kvitt:

$$\lambda = \frac{Ex_{\rm Bbix}}{Ex_{\rm BX}} = 72\%$$

Таблица 9. Потребление энергии на переработку 1 т горючих сланцев и производства 1 т сланцевой нефти в печи Petroxes в Бразилии

	1 т горючих	1 т сланцевой
OUBERI	сланцев	нефти
Вода, т	1.5	20
Электроэнергия, кВт·ч·т ⁻¹	3	40
Пар, кг·т ⁻¹	150	1900
Потребление энергии,	358	4542
МДж·т ⁻¹		
Тепловой коэффициент,	6.28	42.7
МДж∙кг ^{−1}		
Потребление энергии, %	5.7	10.6
Эффективность, %	_	60

Table 10. Потребление энергии на переработку 1 т горючих сланцев и производства 1 т сланцевой нефти в печи Kvitt

Offer over	1 т горючих	1 т сланцевой
Obert	сланцев	нефти
Вода, т	0.2	1.2
Электроэнергия, кВт·ч	14	84
Пар, кг	15	90
Потребление энергии,	100	600
МДж·т ⁻¹		
Тепловой коэффициент,	13800	42700
МДж·т ⁻¹		
Потребление энергии, %	0.7	1.4

Таблица 11. Потребление энергии на переработку 1 т горючих сланцев и производства 1 т сланцевой нефти в печи *Galoter*

	1 т горючих	1 т сланцевой
OUBERI	сланцев	нефти
Вода, т	6	40
Электроэнергия, кВт·ч·т ⁻¹	30	200
Пар, кг·т ⁻¹	10	66
Потребление энергии,	130	870
МДж·т ⁻¹		
Тепловой коэффициент,	13.8	42.7
МДж∙кг ⁻¹		
Потребление энергии, %	0.9	2.0
Эффективность, %	73	_

Характеристики по потреблению энергии для печи Kvitt представлены в табл. 10.

Процесс сухой перегонки Galoter. Характеристики по потреблению энергии и энергоэффективности процесса Galoter представлены в табл. 11. Таким образом, история разработки и использования горючих сланцев насчитывает почти 200 лет. Китай имеет хорошую базу и богатый опыт по производству и переработке сланцевой нефти. Горючие сланцы применимы не только при производстве сланцевой нефти, но и при очистке синтез-газа и других продуктов химической промышленности. Побочные продукты переработки горючих сланцев используются при производстве строительного кирпича и цемента.

В основе переработки и использования горючих сланцев лежит процесс сухой перегонки. Несмотря на то, что процесс перегонки применяется достаточно давно, в нем присутствуют некоторые недостатки: дефекты при сушке сланцев, отсутствие полезного использования полукокса и отрицательное воздействие на окружающую среду. Однако мы считаем, что в ближайшем будущем будут разработаны экологически чистые, энергосберегающие и эффективные технологии перегонки горючего сланца.

На сегодняшний день ведется активная дискуссия о промышленных технологиях сухой перегонки горючих сланцев и о проблемах, связанных с их применением. С одной стороны, международный и внутренний рынок Китая ориентирован на комплексное использования горючих сланцев с целью увеличения объемов добычи сланцевой нефти; с другой стороны, активно развиваются процессы выработки энергии для сжигания полукокса, комбинированные процессы сухой перегонки с применением твердого и газового теплоносителя, комбинированные процессы с применением твердого теплоносителя и циркулирующего псевдоожиженного слоя, процессы совместной переработки и производства сланцев и процессы выработки энергии при сгорании. Т. е. необходимо активно содействовать всестороннему использованию и глубокой переработке горючих сланцев.

В результате проведенных исследований выявлено, что печь для перегонки гранулированного сланца с твердым теплоносителем является наиболее перспективной, так как она характеризуется высокой степенью переработки сланцев, высоким выходом сланцевой нефти, системой регенерации холодной энергии, высокой энергоэффективностью и низким уровнем загрязнения окружающей среды.

154

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа была поддержана National Natural Science Foundation of China (№ 51468014), Guangxi Natural Science Foundation (№ 2018GXNSFAA138199, № 2015GXNSFCA139018) и Guangxi Key Laboratory of New Energy and Building Energy Saving (№ 17-J-21-7 и 17-J-21-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Yuanhao Wang, ORCID - https://orcid.org/0000-0002-3797-1746

Hai Wang, ORCID – https://orcid.org/0000-0001-8099-7725.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Han X., Lu G., Sun Z., Wang Z., Geng W. Progress in research and development of oil shale dry distillation process abroad // Sino-Global Energy. 2011. V. 16. № 4. P. 69–74. https://doi.org/CNKI:SUN:SYZW.0.2011-04-014
- 2. *Qian J., Wang J., Li S.* Trends in the development and utilization of oil shale in the world. A record of the 27th Int. Oil Shale Conf. in the United States // Sino-Global Energy. 2008. V. 13. № 1. P. 11–15. https://doi.org/CNKI:SUN:SYZW.0.2008-01-004
- De Almeida P., Silva P.D. The peak of oil production Timings and market recognition // Energy Policy. 2009.
 V. 37. № 4, P. 1267–1276. https://doi.org/10.1016/j. enpol.2008.11.016
- Borisova L.S. The origin of asphaltenes and main trends in evolution of their composition during lithogenesis // Petrol. Chem. 2019. V. 59. № 10. P. 1118–1123. https:// doi.org/10.1134/s0965544119100037
- Feng X., Cheng C., Cheng D. New development of oil shale in situ technology // China Mining Magazine. 2011. V. 20. № 6. P. 84–87. https://doi.org/10.3969/j. issn.1004-4051.2011.06.023
- Zhang Q., Guan X., He D. Several typical dry distillation techniques of oil shale // Jilin University (Global Science Edition). 2006. V. 36. № 6. P. 1019–1026. https://doi.org/ CNKI:SUN:CCDZ.0.2006-06-026
- Han X.X., Jiang X.M., Cui Z.G. Studies of the effect of retorting factors on the yield of shale oil for a new comprehensive utilization technology of oil shale // Applied Energy. 2009. V. 86. № 11 P. 2381–2385. https:// doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.014

- 8. *He Y.G.* Mining and utilization of Chinese Fushun oil shale // Oil Shale. 2004. V. 21. № 3. P. 259–264.
- 9. Xu M., Chen D., Xiao S., Xie M., Hao L. Experimental study on denitrification process of Daqing shale oil // J. of Petroleum (Petroleum processing). 2012. V. 28. № 1. P. 55–59. https://doi.org/10.3969/j. issn.1001-8719.2012.01.010
- Niu M., Wang S., Han X., Jiang X. Yield and characteristics of shale oil from the retorting of oil shale and fine oil-shale ash mixtures // Applied Energy. 2013. V. 111, P. 234–239. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.089
- 11. *Qian J., Wang J., Li S.* Oil shale development in China // Oil shale. 2003. V. 20. № 3. P. 356–359.
- Wang W.D., Zhou C.Y. Retorting of pulverized oil shale in fluidized-bed pilot plant // Oil Shale. 2009. V. 26. № 2. P. 108–113. https://doi.org/ 10.3176/oil.2009.2.03
- Stahnke C., Silva M.K., Rosa L.M., Noriler D., Martignoni W.P., Bastos J.C.S.C., Meier H.F. Oil shale reactor: Process analysis and design by CFD // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 152. P. 180–192. https://doi. org/10.1016/j.cherd.2019.09.043
- Wang J., Feng L., Steve M., Tang X., Gail T.E., Mikael H. China's unconventional oil: A review of its resources and outlook for long-term production // Energy. 2015. V. 82. P. 31–42. https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.12.042
- 15. Jiang X.M., Han X.X., Cui Z.G. New technology for the comprehensive utilization of Chinese oil shale resources // Energy. 2007. V. 32, № 5, P. 772–777. https:// doi.org/10.1016/j.energy.2006.05.001
- Na J.G., Im C.H., Chung S.H., Lee K. B. Effect of oil shale retorting temperature on shale oil yield and properties // Fuel. 2012. V. 95. P. 131–135. https://doi. org/10.1016/j.fuel.2011.11.029
- Muhammad A.F., El Salmawy M.S., Abdelaala A.M., Sameah S. El-Nakheil oil shale: Material characterization and effect of acid leaching // Oil Shale. 2011. V. 28. № 4. P. 528–547. https://doi.org/10.3176/oil.2011.4.06
- Kök M.V. Heating rate effect on the DSC kinetics of oil shales // J. Therm. Anal. Calorim. 2007. V. 90. № 3. P. 817–821. https://doi.org/10.1007/s10973-007-8240-3
- Soone J., Doilov S. Sustainable utilization of oil shale resources and comparison of contemporary technologies used for oil shale processing // Oil Shale. 2003. V. 20. № 3. P. 311–323.
- Sheng J.J., Chen K. Evaluation of the EOR potential of gas and water injection in shale oil reservoirs // J. of Unconventional Oil and Gas Resources. 2014. V. 5. P. 1–9. https://doi.org/10.1016/j.juogr.2013.12.001
- Zeng P., Du X., Wei Y., Cai T. Present situation of shale oil industry and development of shale distillation process // Modern Chemical Industry. 2006. V. 35. № 3. P. 190–193. https://doi.org/10.3969/j. issn.1671-0460.2006.03.014

- Grady, D.E., Kipp M.E. Continuum modelling of explosive fracture in oil shale // International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts. 1980. V. 17. № 3. P. 147–157. https://doi.org/10.1016/0148-9062(80)91361-3
- 23. *Harada K*. Research and development of oil shale in Japan // Fuel. 1991. V. 70. № 11. P. 1330–1335. https:// doi.org/10.1016/0016-2361(91)90224-X
- Golubev N. Solid oil shale heat carrier technology for oil shale retorting // Oil Shale. 2003. V. 20. P. № 3. P. 324–332.
- 25. Opik I., Golubev N., Kaidalov A. Current status of oil shale processing in solid heat carrier UTT (Galoter) retorts in Estonia // Oil Shale. 2001. V. 18. № 2. P. 99–108.
- Fainberg V., Garbar A., Hetsroni G. Secondary pyrolysis of the products of the thermal destruction of high-sulfur oil shale // Energy Fuels. 1997. V. 11. № 4. P. 915–919. https://doi.org/10.1021/EF9601733
- 27. *Taciuk W., Turner L.R.* Development status of Australian oil shale processing utilizing the Taciuk processor // Fuel. 1988. V. 67. № 10. P. 1405–1407. https://doi. org/10.1016/0016-2361(88)90132-9
- Dung N.V. A New concept for retorting oil shales // Fuel. 1987. V. 66. № 3. P. 377–383. https://doi. org/10.1016/0016-2361(87)90098-6
- 29. Schmidt S.J. New directions for shale oil: Path to a secure new oil supply well into this century: On the example of Australia // Oil Shale. 2003. V. 20. № 3. P. 333–346. https://kirj.ee/public/oilshale/7_schmidt_2003_3s.pdf
- Fainberg V., Garbar A., Hetsroni G. Integrated oil shale processing into energy and chemicals using combined-cycle technology // Energy Sources. 1998. V. 20. № 6. P. 465–481. https://doi.org/10.1080/00908319808970072
- Raja MA., Zhao Y., Zhang X., Li C., Zhang S. Practices for modeling oil shale pyrolysis and kinetics // Rev. Chem. Eng. 2017. V. 34. № 1. P. 21–42. https://doi. org/10.1515/revce-2016-0038
- 32. Loo L., Maaten B., Siirde A., Pihu T., Konist A. Experimental analysis of the combustion characteristics of Estonian oil shale in air and oxy-fuel atmospheres // Fuel

Process. Technol. 2015. V. 134. P. 317–324. https://doi. org/10.1016/j.fuproc.2014.12.051

- 33. Yan J., Jiang X., Han X. Study on the characteristics of the oil shale and shale char mixture pyrolysis // Energy Fuels. 2009. V. 23. № 12. P. 5792–5797. https://doi. org/10.1021/ef9008345
- Gao G.M., Zou H.F., Gan S.C., Liu Z.J., An B.C., Xu J.J., Li G.H., Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash // Powder technology. 2009. Vol. 191. № 1–2. P. 47–51. https://doi.org/10.1016/j. powtec.2008.09.006
- 35. Braun R.L., Christiansen D.E., Diaz J.C., Lewis A.E. Results of mathematical modeling of oil shale retorting in an aboveground, internal combustion retort // Fuel Process. Technol. 1984. V. 9. № 2. P. 125–138. https:// doi.org/10.1016/0378-3820(84)90026-2
- 36. Vasalos I.A., Tatterson D.F., Furlong M.W. Application of a cold flow model in testing the feasibility of an oil shale retorting process // Ind. Eng. Chem. Res. 1984. V. 30. № 6. P. 1200–1204. https://doi.org/10.1021/ ie00054a020
- 37. Carter S.D., Taulbee D.N. Fluidized bed steam retorting of Kentucky oil shale // Fuel Process. Technol. 1985.
 V. 11. № 3. P. 251–272. https://doi.org/10.1016/0378-3820(85)90004-9
- Carter S.D., Robl T.L., Rubel A.M., Taulbee D.N. Processing of eastern US oil shale in a multistaged fluidized bed system // Fuel. 1990. V. 69. № 9. P. 1124–1128. https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90067-Z
- Al-Ayed O.S. Matouq M. Anbar Z. Khaleel A.M., Abu-Nameh E. Oil shale pyrolysis kinetics and variable activation energy principle // Appl. Energy. 2010. V. 87. № 4. P. 1269–1272. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.06.020
- 40. *Tamm P.W., Langlois G.E.* US Patent. 1980. № 4199432. https://patents.google.com/patent/US4199432A/en
- 41. Eden A.H., Gil J.Y., Hirshfeld Y., Yehudai A. Towards a mathematical foundation for design patterns (1999). http://www.math.tau.ac.il/~eden/bibliography.html

УДК 54.061:662.73

КОНВЕРСИЯ САПРОПЕЛЯ НА СоМо/Аl₂O₃-КАТАЛИЗАТОРЕ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА

© 2021 г. О. И. Кривонос^{1,*}, Е. Н. Терехова¹, А. В. Бабенко¹, А. Б. Арбузов¹, О. Б. Бельская¹

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

> Поступила в редакцию 22 января 2020 г. После доработки 29 сентября 2020 г. Принята к публикации 17 октября 2020 г.

Представлены результаты исследования гидроожижения сапропеля в среде сверхкритического этанола при 260°С и давлении 18 МПа в присутствии катализатора CoMo/Al₂O₃. Максимальная степень превращения органической массы сапропеля (~76%) в среде сверхкритического этанола достигается при добавлении газообразного водорода и катализатора, при одновременном удалении азота, кислорода и серы и увеличении содержания водорода в жидких продуктах. По данным газовой хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии, жидкие продукты конверсии сапропеля в среде сверхкритического этанола представлены, преимущественно, сложными эфирами (41.8–46.5%) и алкилпроизводными фенола (18.6–21.6%).

Ключевые слова: пресноводный сапропель, сверхкритический этанол, гидроожижение, катализатор

DOI: 10.31857/S0028242121020039

В настоящее время актуальным направлением является поиск новых источников искусственного жидкого топлива, так называемой бионефти, и продуктов для химической промышленности [1]. В качестве таких источников весьма перспективно альтернативное сырье природного происхождения низкой стадии метаморфизма, а именно сапропели – донные осадки пресноводных акваторий. Данное сырье характеризуется относительно высоким содержанием водорода (соотношение Н/С варьируется в пределах от 1.1 до 1.6) и выходом летучих веществ на горючую массу ≥35-36% [2]. Однако при вовлечении их в энергетику и нефтехимический синтез, возникает ряд проблем, связанных с высоким содержанием в сапропелях соединений, содержащих гетероатомы (N, S и O). В отличие от углей и нефти, сапропели являются возобновляемым органоминеральным сырьем и немаловажным фактором при их освоении можно назвать улучшение экологической обстановки (рекреация акватории). Сапропель образуется в результате разложения водных организмов и привнесенных извне органических и минеральных веществ под воздействием механических, биохимических, микробиологических и физико-химических процессов [2-4].

Для превращения органической массы (OM) сырья природного происхождения низкой стадии метаморфизма в продукты топливного назначения традиционным методом служит гидроожижение в органических растворителях в восстановительной среде в присутствии катализаторов [5-7]. В настоящее время основным сырьем данного процесса являются бурые угли и горючие сланцы [8, 9], для которых хорошо изучены условия и параметры процесса. Данных по гидроожижению сапропелей очень мало [10-12]. В наших ранних работах был изучен процесс гидроожижения сапропелей в среде антраценового масла, декалина, этанола в присутствии различных катализаторов, максимальная степень превращения ОМ не превышала 58 мас.% [13, 14].

Новейшие тенденции, направленные на увеличение глубины переработки органического сырья с использованием различных подходов, имеющих свои преимущества и недостатки, обусловили актуальность применения современных технологий, а именно использование растворителей в сверхкритическом состоянии. Подробно проведены исследования по превращению горючих сланцев в среде сверхкритического бензола [15, 16], асфальтита,

Таблица 1	. Характери	стика исходного	сапропеля
-----------	-------------	-----------------	-----------

Показатель	Значение показателя
Влажность, %	84.0
Зольность, %	30.9
Элементный состав, % на <i>daf</i> ^a :	
С	52.1
Н	7.4
Ν	9.9
S	0.8
О (по разнице)	29.8
H/C _{ar}	1.7
Состав золы, мас. %:	
SiO_2	67.3
Na ₂ O	3.1
K ₂ O	0.2
CaO	1.4
MgO	9.3
Fe ₂ O ₃	1.3
Al ₂ O ₃	13.4
TiO ₂	0.6
PO ₄ ³⁻	0.5
SO_4^{2-}	3.0

^а В расчете на обеззоленое вещество.

липтобиолитовых, каменных и бурых углей в среде сверхкритической воды [17–22] и низших алифатических спиртах [23].

Растворители, находящиеся в сверхкритических условиях, обладают, с одной стороны, низкой вязкостью, низкой диэлектрической проницаемостью, а с другой – высокой плотностью [24]. Так, исследования гидрогидроожижения углей в сверхкритических условиях показали [25–28], что при разрушении водородных связей мультимерной структуры их органической массы в более мягких условиях, растворитель проявляет лучшие сольватирующие свойства. При этом наличие катализатора способствует передаче водорода от растворителя к углю и дополнительной активации молекулярного водорода, переводя его в атомарную форму [25–28].

В процессах гидроожижения углей перспективными считаются алюмокобальтмолибденовые (АКМ) катализаторы, которые также успешно применяются в процессах гидроочистки нефтяного сырья для удаления гетероатомов в виде N-, О- и Sсодержащих соединений [29, 30]. Кобальт и молибден являются *p*-полупроводниками (дырочными) и их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления-восстановления обусловливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции и распаду органических молекул. При этом сочетание кобальта и молибдена придает АКМ-катализатору бифункциональные свойства – способность осуществлять одновременно гомолитические и гетеролитические реакции, а также стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в угольном и нефтяном сырье. Носитель, в свою очередь, обладает кислотными свойствами и обеспечивает дополнительно протекание процессов изомеризации и крекинга.

В данном исследовании CoMo/Al₂O₃-катализаторы были использованы в процессе гидроожижения сапропеля. Цель работы – не только показать влияние параметров процесса (давления, температуры, газовой среды) и присутствия катализатора на степень превращения ОМ сапропеля, выход и состав жидких продуктов, но и продемонстрировать особенности и преимущества проведения превращений в сверхкритических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сапропель Сибирского региона, который характеризуется показателями, представленными в табл. 1 [31]. Данный образец относится к типичным представителям сапропелитов торфяной стадии зрелости (атомное отношение $H/C_{ar} > 1$ и на гетероатомы приходится 40.5 мас.%), при этом повышенное содержание кислорода (более 16 мас.%) говорит о преимущественной доле растительных остатков в образовании сапропеля [2]. Высокое содержание SiO₂ (\geq 50 %) в минеральной матрице сапропеля при низкой зольности свидетельствует о высоком содержании диатомитовой составляющей, т.е. биогенного источника сапропелеобразователя.

Влажность и зольность сапропеля определяли согласно ГОСТ 27314-91 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги» и ГОСТ 11022–95 «Топливо твердое минеральное». Качественный и количественный состав минеральной части изучали методами рентгено-флуоресцентной спектрометрии на приборе ОРТІМ'Х фирмы «ARL» с пределом обнаружения 0.0001–0.01 мас.% и атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе AAS 6300 фирмы «Shimadzu».

Эксперименты по гидроожижению проводили в реакторе высокого давления объемом 0.16 дм³. Аналитическую пробу сапропеля, предварительно высушенную при 110°С до влажности не выше 1%, и этиловый спирт в массовом соотношении 1:1 загружали в реактор, куда также добавляли катализатор, количество которого составляло 5 мас.% от массы навески сапропеля. Затем реактор продували аргоном в течение 5 мин для вытеснения воздуха и опрессовывали систему при давлении 6 МПа в течение 10 мин; в отдельных экспериментах вместо аргона подавали водород. Для создания сверхкритических условий проводили нагрев со скоростью 2°С/мин до температуры 260°С и достижения давления в системе 18±2 МПа (в течение 2 ч). Выдержка при данных условиях составляла 1 ч. Принципиальная схема установки была описана ранее [13]. Для сравнения также проводились эксперименты по гидроожижению сапропеля в этаноле в докритических условиях (200°С, 6 МПа).

После выдержки реактор доставали из системы и охлаждали до температуры 30–40°С в течение 1 ч. Содержимое извлекали из реактора и отделяли жидкую часть фильтрованием. При этом остаток на фильтре обрабатывали этиловым спиртом (экстрагент) до тех пор, пока не происходило полного обесцвечивания экстрагента. Далее растворитель отгоняли, а жидкие продукты (ЖП) доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом при комнатной температуре. По разности масс загружаемого образца, твердого остатка и жидких продуктов рассчитывали выход летучих продуктов (ЛП).

Степень превращения ОМ сапропеля рассчитывали, основываясь на результатах технического анализа (зольность по ГОСТ 11022-95) загружаемого сапропеля и его твердого остатка после конверсии, по формуле:

$$\alpha = 100 \times \left[\frac{1 - (A_0^d / A^d)}{1 - A_0^d} \right]$$

где α – степень превращения органической массы сапропеля, мас.%; A_0^d – зола исходного сапропеля, %; A^d – зола твердого остатка гидроожижения сапропеля, %.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

В исследуемом процессе гидроожижения сапропеля в качестве каталитической системы использовали кобальт-молибденовый катализатор СоМо/ Al₂O₃, аналогичный описанному в [29]. Катализаторы готовили пропиткой гранул носителя у-Al₂O₂ растворами, содержащими соединения активных металлов Мо и Со [13]. На первой стадии навеску псевдобемита прокаливали в течение 5 ч при 700°С. затем измельчали, отбирая фракцию ≤0.5 мм. Навеску носителя у-Al₂O₃, взятую с точностью до 0.01 г, четырехкратно пропитывали растворами солей ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ и Co(NO₃)₂) и каждый раз сушили при 100°С до постоянной массы. После пропитки катализатор прокаливали при температуре 500°С в течение 16 ч для формирования оксидных форм. Перед началом реакции образцы катализатора подвергали восстановлению в токе водорода при 650°С в течение 5 ч. Приготовленный катализатор, исследованный методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе 710-ES ICP фирмы «Varian», имел следующее содержание активных металлов, мас.%: молибден - 16.9, кобальт - 3.3. Удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$), измеренная методом равновесной адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности и пористости «Micromeritics ASAP 2020», составляла 131 м²/г.

Исследование компонентного состава жидких продуктов гидроожижения проводили на хромато-масс-спектрометре 6890/5973N фирмы "Agilent Technologies", снабженном капиллярной колонкой HP-5ms (30 м \times 0.25 мм \times 0.25 мкм), используя в качестве газа-носителя гелий, при программировании температуры в интервале 40–250°С (скорость подъема температуры 3°С/мин). Соединения идентифицировали, пользуясь библиотекой масс-спектров NIST 05.

Элементный состав жидких продуктов определяли на CHNOS-элементном анализаторе Vario EL Cube фирмы «Elementar Analysensysteme GmbH».

ИК-спектры жидких продуктов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 5700 фирмы «Thermo Fisher Scientific» в спектральном диапазоне 400–7400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Образцы наносили на пластинку КВг в виде растворов, которые затем подсушивали на воздухе. Интерпретация спектров и соотнесение полос поглощения проводилась по атласу и литературным данным [32].

Образон	a 0/		Элемент	Атомное отношение							
Образец	u, 70	С	Н	N	S	0	H/C	(N+O+S)/C			
			Докритическя область								
EtOH-Ar	24.1	65.1	7.16	6.76	1.39	20.0	1.32	0.084			
EtOH-H ₂ /kat	29.0	65.0	7.20	6.51	1.38	19.8	1.33	0.083			
			Сверхкритическая область								
ScEtOH-Ar	41.1	65.3	7.26	6.39	1.28	19.8	1.33	0.081			
ScEtOH-H ₂	50.4	66.5	7.32	6.14	1.19	18.9	1.34	0.076			
ScEtOH-Ar/kat	60.0	66.8	7.44	6.07	1.02	18.7	1.34	0.074			
ScEtOH-H ₂ /kat	75.9	69.5	8.86	4.29	0.44	16.9	1.53	0.060			

Таблица 2. Данные о степени превращения ОМ и характеристика жидких продуктов, полученных в процессе гидроожижения сапропеля при различных условиях

Определение группового состава жидких продуктов осуществляли путем фракционирования. Асфальтено-карбоидный ассоциат осаждали 40-ка кратным избытком петролейного эфира (60–70°С) с последующим выделением из него асфальтогеновых кислот (АК), асфальтенов (А), после чего в остатке оставались нерастворимые карбены и карбоиды (КК). Разделение деасфальтизата (мальтены) на масла (М) и смолы (С) проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК (фракция 0.25–0.5 мм). Для элюирования первых были использованы смеси *н*-гексан–бензол (3:1 об./об.), для вторых – этанол– бензол (3:1 об./об.) [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения влияния условий гидроожижения, а именно давления и температуры, на степень превращения ОМ сапропеля, выход продуктов и их состав, процесс первоначально проводили традиционно, в докритических условиях (EtOH–Ar и EtOH–H₂/kat). Установлено, что в процессе гидроожижения сапропеля в докритическом этаноле без катализатора степень превращения ОМ (α) составляет 24.1 мас.%, а добавление катализатора и водорода увеличивает этот показатель до 29.0 мас.%. При проведении данного процесса в сверхкритических условиях конверсия увеличивается до 41.1 (в среде Ar) и до 75.9 мас.% в среде водорода и катализатора (H₂/kat) (табл. 2.)

В табл. 2 представлена характеристика жидких продуктов, полученных в до- и сверхкритическом этаноле. Видно, что условия процесса гидроожижения, а также добавление катализатора и водорода в систему оказывают влияние на элементный состав жидких продуктов.

При проведении процесса в восстановительной среде в докритической области в присутствии катализатора (EtOH-H₂/kat) наблюдается незначительное снижение доли гетероатомов, о чем свидетельствует отношение (N, O, S)/С. При переходе в сверхкритическую область этот показатель снижается с 0.084 до 0.081. При конверсии сапропеля в восстановительной среде в присутствии катализатора (ScEtOH-H₂/kat) наблюдается увеличение содержания водорода в жидких продуктах до 8.86% и рост показателя H/C до 1.53. Вероятно, происходит дополнительная генерация активного водорода в результате окисления активных металлов Со и Мо [34]. В этих же условиях происходит снижение содержания азота с 6.51 до 4.29%, кислорода с 19.8 до 16.9% и серы с 1.38 до 0.44% в сравнении со значениями для образца, полученного в докритических условиях в восстановительной среде в присутствии катализатора. Таким образом, гидроожижение в сверхкритических условиях позволяет более полно провести гидрирование сапропеля с удалением N, O и S в виде летучих соединений.

Исследование влияния условий процесса гидроожижения на выход летучих и жидких продуктов показало, что выход ЛП зависит как от природы газа, так и от присутствия катализатора (рис. 1).

Добавление катализатора в процессе гидроожижения сапропеля в сверхкритических условиях способствует более глубокому превращению ОМ и увеличению конверсии, как в среде аргона, так и в восстановительной среде. При этом растет доля ЛП в среде аргона с 1.3 до 7.9 мас.% и в среде водорода с 30.3 до 34.8 мас.%. Это объясняется тем, что металлические центры бифункциональных катализаторов в атмосфере водорода способствуют стабилизации низкомолекулярных продуктов [35], что приводит к подавлению реакций реполимеризации активных радикалов и, как следствие, к увеличению выхода летучих продуктов.

Аналогичная зависимость наблюдается и для жидких продуктов, однако этот эффект более выражен для процесса гидроожижения в инертной среде (с 33.4 до 59.4 мас.%), в которой, вероятнее всего, происходят уже процессы вторичной поликонденсации. Добавление водорода в процессе каталитического гидроожижения способствует более глубоким реакциям гидрогенолиза с разрывом связей C–N(O,S), вследствие чего наблюдается максимальная степень гидрирования жидких продуктов и снижение содержания серы в 3 раза, азота и кислорода в 1.5 раза.

В табл. 3 представлен состав жидких продуктов превращения сапропеля в среде сверхкритического этанола и для сравнения – в докритическом этаноле, без учета продуктов превращения этанола.

Из табл. 3 видно, что добавление, как катализатора, так и водорода, приводит к существенному изменению группового состава жидких продуктов. Основная доля в жидких продуктах гидроожижения сапропеля в сверхкритическом этаноле приходится на сложные эфиры карбоновых кислот, причем с добавлением катализатора их доля увеличивается до 42.2% в инертной среде и до 46.5% в восстановительной среде. По данным ГХ-МС установлено, что сложные эфиры, входящие в состав



Рис. 1. Влияние условий процесса гидроожижения на выход летучих и жидких продуктов (ЛП – летучие продукты, ЖП – жидкие продукты).

жидких продуктов гидроожижения, полученных в присутствии катализатора в инертной и водородной среде, в значительной степени представлены этиловыми эфирами предельных одно- и двухосновных карбоновых кислот C₁₂-C₁₉.

Относительное содержание отдельных групп соединений, в структуру которых входит кислород (метоксипроизводные фенола, кетоны и альдегиды), снижается. При этом с добавлением катализатора растет доля алкилпроизводных фенола в жидких продуктах, полученных в инертной среде с 9.5 до 18.7%, полученных в среде водорода – с 18.6 до 21.6%. Можно предположить, что это связано с взаимодействием радикальных фрагментов ОМ сапропеля, образующихся при гидроожижении в присутствии катализатора в сверхкритических ус-

Таблица 3.	Состав жидких	продуктов	гидроожижения	в до- и	и сверхкритическом	этаноле,	рассчитанный	по д	цанным
хромато-ма	сс-спектрометри	ИИ							

Coorting	Содержание, %а							
Соединение	EtOH-H ₂ /kat	ScEtOH-Ar	ScEtOH-H ₂	э. %а S ScEtOH-Ar/kat S 4.0 42.2 не обн. 12.9 18.7 4.9 16.8 0.5	ScEtOH-H ₂ /kat			
Кетоны, альдегиды	7.3	9.3	5.0	4.0	4.4			
Сложные эфиры	37.2	30.1	41.8	42.2	46.5			
Бензол и его производные	8.4	10.6	не обн.	не обн.	не обн.			
Фенол	13.5	14.7	11.1	12.9	12.6			
– алкилпроизводные фенола	10.2	9.5	18.6	18.7	21.6			
 метоксипроизводные фенола 	5.8	6.5	2.5	4.9	1.1			
Азотсодержащие соединения	16.6	18.9	20.3	16.8	12.9			
Неидентифицированные вещества	1.0	0.4	0.7	0.5	0.9			

^а От суммы площадей всех пиков.



Рис. 2. ИК-спектры жидких продуктов гидроожижения сапропеля в среде сверхкритического этанола: *1* – ScEtOH-Ar; *2* – ScEtOH-H₂; *3* – ScEtOH-Ar/kat; *4* – ScEtOH-H₂/kat.

ловиях, с молекулами растворителя с образованием фенольных гидроксилов, которые далее взаимодействует с ароматическими или ненасыщенными радикалами [36-38]. Условия гидроожижения влияют и на содержание азотсодержащих соединений в жидких продуктах; оно заметно снижается при проведении процесса в восстановительной среде в присутствии катализатора, который, в свою очередь, способствует увеличению скорости реакции отщепления азотсодержащих фрагментов, входящих в состав меланоидинов, пептидов, аминокислот, присутствующих в макромолекуле нативного сапропеля. Далее азотсодержащие фрагменты частично разрушаясь удаляются в виде летучих продуктов (аммиак). При этом, азотсодержащие фрагменты, взаимодействуя со свободными радикалам ароматических или ненасыщенных фрагментов, образуют метокси- и этоксипиридины, метилпиразин и пиррол-2-карбоновую кислоту. На вероятность протекания такой схемы указывают данные ИК-спектроскопии на рис. 2.

В спектрах жидких продуктов гидроожижения сапропелей в различных условиях видны широкие полосы в диапазоне 3300–3400 см⁻¹, характерные для колебаний, связанных водородными связями ОН- и NH-групп. В спектральной области 2800-3000 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания связей С-Н-алкильных заместителей. Частотам их деформационных колебаний соответствуют п.п. при 754, 1380 и 1458 см⁻¹. Добавление катализатора (спектры 3, 4) или водорода (спектры 2, 4) в процессе гидроожижения в сверхкритическом этаноле способствует удалению S-содержащих соединений, что подтверждается уменьшением интенсивности пиков в области 2300-2400 см⁻¹ в сравнении с процессом, проводимым без катализатора или дополнительного введения водорода (1). Регистрируемые п.п. при 1591 и 1668 см⁻¹ равной интенсивности для жидких продуктов образцов 2, 4, полученных в присутствии водорода, характерны для составных частот деформационных колебаний N-Н и валентных колебаний С-N и С=О. Отметим, что в ИК-спектре жидких продуктов образца 4, полученного с добавлением катализатора в восстановительной среде, интенсивность п.п. 1591 и 1668 см⁻¹ значительно снижается, что говорит о протекании реакций деструктивной гидрогенизации с удалением N-содержащих компонентов. Неразрешенная п.п. при 1745 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связей С=О в карбоновых кислотах, альдегидах, кетонах и сложных эфирах. В спектральной области 1000–1300 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания С-О, характерные для сложных эфиров с длинной углеводородной цепью.

Исследование компонентного состава жидких продуктов гидроожижения в сверхкритическом этаноле путем фракционирования позволило подробнее изучить влияние добавления водорода и катализатора (табл. 4).

	Содержание, на мас.% ОМ									
Образец	мальтены			a a tha m marrier		HTOPH				
	масла	смолы	асфальтотеновые кислоты	асфальтены	кароены и карооиды	шери				
ScEtOH-Ar	16.0	46.5	29.2	2.1	3.8	2.4				
ScEtOH-H ₂	25.6	33.0	29.0	3.1	5.6	3.7				
ScEtOH-Ar/kat	24.8	40.2	26.4	4.2	1.4	3.0				
ScEtOH-H ₂ /kat	26.4	34.7	26.0	5.1	3.0	4.8				

Таблица 4. Компонентный состав жидких продуктов гидроожижения в сверхкритическом этаноле (260°С, 18 МПа)
Дополнительное введение катализатора в большей степени влияет на выход масел в мальтеновой фракции, выделенной из жидких продуктов гидроожижения в инертной среде, их выход увеличился в 1.5 раза. Однако такой же выход достигается при проведении процесса в присутствии водорода -25.6 мас.% OM, а введение катализатора незначительно увеличивает их выход до 26.4 мас.% ОМ. Снижение содержания смол и асфальтогеновых кислот в каталитической системе свидетельствует об удалении соединений с высоким содержанием гетероатомов. Доля фракции асфальтогеновых кислот в жилких пролуктах уменьшается с 29.1 до 26.4 мас.% ОМ для инертной среды и с 29.0 до 26.0 мас.% ОМ для восстановительной. Таким образом, дополнительная восстановительная среда или катализатор при конверсии сапропеля в сверхкритическом этаноле обеспечивают успешное протекание реакций переноса водорода, тем самым, способствуя стабилизации высокореакционных радикальных фрагментов, образующихся при первичной деструкции сапропеля.

Процессы, протекающие при конверсии сапропелей в сверхкритическом этаноле в общем виде, можно представить следующим образом:

1. Образование радикальных фрагментов в результате разрыва слабых С-С-, С-О-, С-N- и С-S-мостиковых связей;

2. Стабилизация радикальных фрагментов с протоном, предоставленным Н-донорным реагентом (этиловый спирт), с образованием жидких продуктов и дегидрированного растворителя:

3. «Микровзрывы», происходящие в органическом веществе сапропеля в сверхкритических условиях, приводят к равномерному распределению катализатора в объеме, который, в свою очередь, активирует как газообразный водород, так и водород, находящийся в растворителе; поэтому происходит более эффективное взаимодействие образующихся радикальных фрагментов с протоном;

4. Дегидрированный растворитель гидрируется водородом на катализаторе, в результате регенерируется Н-донорная функция растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что гидроожижение сапропеля, степень превращения ОМ, выход летучих и жидких

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

продуктов, а также их состав, существенно зависят от условий проведения процесса. В докритической области степень превращения ОМ сапропеля не превышает 29.0 % (H₂/kat). В процессе гидроожижения сапропеля в сверхкритическом этаноле (260°С, 18 МПа) показано, что в инертной среде без катализатора его степень превращения составляет 41.1%. Добавление катализатора (ScEtOH-Ar/kat) приводит к увеличению конверсии до 60.0 мас.%; в этих условиях происходит наиболее полное гидроожижение сырья и достигается максимальный выход жидких продуктов (59.4 мас.% на сухое вещество), а выход летучих продуктов составляет не более 7.9 мас.%. В жидких продуктах относительное содержание сложных эфиров увеличивается в 1.5 раза, в сравнении с безкаталитическим процессом в инертной среде; при этом еще присутствует достаточное количество метоксипроизводных фенола (4.9%) и азотсодержащих соединений (16.8%).

Максимальная степень превращения органической массы сапропеля в этаноле (75.9 мас.%) достигается в сверхкритических условиях в восстановительной среде в присутствии катализатора (ScEtOH-H₂/kat). Однако в этих условиях отмечается высокий выход летучих продуктов (34.8 мас.%). Также в большей степени происходит удаление N-, О- и S-содержащих соединений и увеличивается содержание водорода в жидких продуктах (по сравнению с жидкими продуктами, полученными при гидроожижении сапропеля в докритических условиях и в сверхкритических условиях в инертной среде без катализатора). Основная доля жидких продуктов приходится на этиловые эфиры карбоновых кислот и алкилпроизводные фенола (метил-, этил-, пропилзамещенные соединения). Одновременно наблюдается существенное уменьшение относительного содержания метоксипроизводных фенола и азотсодержащих соединений.

Таким образом, в работе показано преимущество проведения процесса гидроожижения сапропеля в этаноле при сверхкритических условиях, а также установлено, что дополнительное введение катализатора и/или газообразного водорода позволяет регулировать степень превращения ОМ сапропеля, выход и состав жидких продуктов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-19-119061490024-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кривонос Оксана Ивановна, к.х.н., научный сотрудник ЛКОС, ORCID – 0000-0001-8986-7193

Терехова Елена Николаевна, к.х.н., научный сотрудник ЛКОС, ORCID – 0000-0001-8555-8043

Бабенко Анна Владимировна, к.х.н., научный сотрудник ЛАФХМИ, ORCID – 0000-0001-5032-014Х

Арбузов Алексей Борисович, к.х.н., научный сотрудник ЛАФХМИ, ORCID – 0000-0001-9326-6905

Бельская Ольга Борисовна, к.х.н., заведующий ЛКОС, ORCID – 0000-0002-7650-880Х

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Sunggyu Lee, Shah Y.T.* Biofuels and bioenergy: processes and technologies. Taylor & Francis Group. 2012. 341 p.
- Braksh N.A. Sapropelic Sediments and ways to use them. Riga. 1971. 187 p.
- 3. *Leonova G.A., Bobrov V.A.* Geochemical role of plankton of the continental water bodies of Siberia in concentration and biosedimentary minerals. Novosibirsk: Academy Publishing House «Geo», 2012. 308 p.
- Strakhovenko V.D., Roslyakov N.A., Syso A.I., Ermolaeva N.I., Zarubina E.Yu., Taran O.P., Puzanov A.V. Hydrochemical characteristic of sapropels in Novosibirsk Oblast // Water Resources. 2016. V. 43. N. 3. P. 539–545. https://doi.org/10.1134/S0097807816030167
- 5. Jingchong Yan, Zongqing Bai, Pan Hao, Jin Bai, Wen Li. Comparative study of low-temperature pyrolysis and solvent treatment on upgrading and hydro-liquefac-

tion of brown coal // Fuel. 2017. V. 199. P. 598–605. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.029

- Qingyin Li, Dong Liu, Linhua Song, XulianHou, Chongchong Wu, Zifeng Yan. Efficient hydro-liquefaction of woody biomass over ionic liquid nickel based catalyst // Industrial Crops & Products. 2018. V. 113. P. 157–166. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.033
- Hengfu Shui, Haiyan Xu, Yan Zhou, Tao Shui, Chunxiu Pan, Zhicai Wang, Zhiping Lei, Shibiao Ren, Shigang Kang, Chunbao (Charles) Xu. Study on hydro-liquefaction kinetics of thermal dissolution soluble fraction from shenfu sub-bituminous coal // Fuel. 2017. V. 200. P. 576–582. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.048
- Trautmann M., Lang S., Traa Y. Direct liquefaction of lower-rank coals and biocoals with magnetically separable catalysts as a sustainable route to fuels // Fuel. 2015. V. 151. P. 102–109. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.006
- Zhiping L., Lijuan G., Hengfu Sh., Weilai Chen, Zhicai Wang, Shibiao Ren. Hydrotreatment of heavy oil from a direct coal liquefaction process on sulfided Ni–W/SBA-15 catalysts // Fuel Proces. Technol. 2011. V. 92. N 10. P. 2055–2060. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.007
- Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G., Startsev A.N., Parmon V.N. // Fuel. 2006. V. 85. P. 918– 922.
- Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N. Conversion of coal into liquid products by hydrogenation and hydropyrolysis processes // Solid Fuel Chem. 2014. V. 48. P. 117–122.
- Terekhova E.N., Belskaya O.B. // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. 477–484. https://doi.org/10.1007/s10553-016-0665-6
- Krivonos, O.I.; Terekhova, E.N.; Plaksin, G.V. Catalytic hydroliquefaction of sapropels // Chemistry and technology of fuels and oils. 2016. V. 52. № 1. P. 1–10. https:// doi.org/10.1007/s10553-016-0665-6
- Terekhova E.N., Raiskaya E.A., Belskaya O.B. Effect of Nature of solvent and catalyst for destruction of sapropel organic matter at hydrofluidization // AIP Conference Proceedings 2018. V. 2007. N 020020. P. 1–4. https:// doi.org/10.1063/1.5051859
- Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Павлуша Е.С. Термическое растворение горючего сланца Дмитриевского месторождения бензолом под давлением при сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. 2009. № 4. С. 40–43. https://doi.org/10.3103/ S0361521909050012
- Kovalenko E. Yu., Mel'nikov Ya. Yu., Sagachenko T.A., Patrakov Yu.F. // Solid Fuel Chem. 2016. V. 50. P. 102–106. https://doi.org/10.3103/S0361521916020038
- 17. Губин С.П., Кирилец В.М., Меньшов В.И., Рыжков Е.М., Плопский Е.Я. О суперкритическом раство-

рении углей Канско-Ачинского бассейна // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 5. С. 1129–1131.

- Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. Conversion of sulfur-rich asphaltite in supercritical water and effect of metal additives // J. Supercritical Fluids. 2014. V. 88. P. 105–116. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.01.016
- Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Fedorova, N.I. Liquefaction of liptobiolith coal in supercritical water flow under nonisothermal conditions // Russ. J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. P. 1054–1063.
- Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Dubov D.Yu., Shishkin A.V., Sokol M.Ya. Obtaining of gas, liquid, and upgraded solid fuel from brown coals in supercritical water // Therm. Eng. 2013. Vol. 60. P. 858–864. https://doi. org/10.1134/S0040601513120124
- Vostrikov A., Psarov S.A., Dubov D.Y., Fedyaeva O.N., Sokol M.Ya. Kinetics of coal conversion in supercritical water // Energy and Fuels. 2007. V. 21. P. 2840–2845. https://doi.org/10.1021/ef070127a
- Patrakov Y.F., Kamianov V.F., Fedyaeva O.N. A Structural model of the organic matter of barzas liptobiolith coal // Fuel. 2005. V. 84. P. 189–199. https://doi. org/10.1016/j.fuel.2004.08.021
- 23. Тегай Ф., Корниец Е.Д., Меньшов В.И., Рубайло А.И., Алиулин. В.В., Плопский Е.Я., Кирилец В.М. Алкилирование в процессе суперкритического растворения бурых углей в низших алифатических спиртах // Химия твердого топлива. 1985. № 3. С. 80–84.
- Stahl E., Quirin K.-W., Gerard D. Verdichtete gase zur extraktion und raffination. Berlin: Akademic Verlag, 1987. 260 p.
- 25. James A. Cusumano, Ralph A. Dalla Betta, Ricardo B. Ledy. Catalysis in coal conversion. New York: Academic Press, 1978. 272 p.
- Krichko A.A., Gagarin S.G. New ideas of coal organic matter chemical structure and mechanism of hydrogenation // Fuel. 1990. V. 69. P. 885–891. https://doi. org/10.1016/0016-2361(90)90236-J
- Buslaeva E.Yu., Kravchuk K.G., Kargin Yu.F., Gubin S.P., Reactions of MnO₂, Mn₂O₃, α-Bi₂O₃, and Bi₁₂Ti_{1-x} Mn_xO₂₀ with supercritical isopropanol //

Inorg. Materials. 2002 V. 38. P. 582–585. https://doi. org/10.1023/A:1015813502466

- 28. *Gubin S.P., Buslaeva E.Y.* Supercritical isopropanolas a reducing agent for inorganic oxides // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. V. 3, P. 1172–1186.
- 29. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М : ОАО «ВНИИНП», 2010. 389 с.
- 30. *Кузнецов Б.Н.* Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука, 1990. 298 с.
- 31. *Кривонос О.И., Плаксин Г.В., Носенко В.Н.* О химическом составе сапропелей Омской области // Химия растительного сырья. 2014. № 3. С. 271–278.
- Anggoro Tri Mursito, d Tsuyoshi Hirajima. Hydrothermal treatment of Hokkaido peat – an application of FTIR and ¹³C NMR spectroscopy on examining of artificial coalification process and development. In: T. Theophanides (Ed.), Infrared Spectrosc. Mater. Sci. Eng. Technol., InTech., 2012. P. 179.
- Современные методы исследования нефтей / Под ред. Богомолова Л.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И. Л.: Недра, 1984. 432 с.
- 34. Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я. Образование H₂ и наночастиц M_xO_y при окислении металлов паром и флюидом воды // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград: ВолгГТУ, 2011. Т. 2. С. 112.
- Renders T., Van den Bossche G., Vangeel T., Van Aelst K., Sels B. Reductive catalytic fractionation: state of the art of the lignin-first biorefinery // Current Opinion in Biotechnology. 2019. V. 56. P. 193–201.
- Olukcu N., Yanik J., Saglam M., Yuksel M., Karaduman M. Solvent effect on the extraction of beypazary oil shale // Energy Fuels. 1999. V. 13. P. 895–902.
- Brandes S.D., Graff R.A. Modification of coal by supercritical steam: an examination of modified Illinois No 6 coal // Energy Fuels. 1989.V. 3. P. 494–498.
- Viljava T., Komulainen R., Krause A. Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation // Catalysis Today. 2000. V. 60. P. 83–92. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00320-5

УДК 579.22:579.66:547.912

РАЗДЕЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ АДАМАНТАНОИДОВ И ПРОТОАДАМАНТАНОИДОВ МЕТОДОМ ТЕРМОДИФФУЗИИ

© 2021 г. Г. А. Гаджиев¹, Ч. М. Бадмаев², Г. Н. Гордадзе^{1,*}, М. В. Гируц¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия ² Калмыцкий государственный университет имени Б.Б. Городовикова, Республика Калмыкия, Элиста, 358000 Россия *E-mail: gordadze@rambler.ru

> Поступила в редакцию 07 октября 2020 г. После доработки 19 октября 2020 г. Принята к публикации 5 ноября 2020 г.

Методом термодиффузии проведено отделение адамантаноидов от протоадамантаноидов (предшественников адамантаноидов) из насыщенной фракции нефти 150–350°С. Найдено, что при термодиффузионном разделении адамантаны (трицикло[3,3,1,1^{3,7}]деканы) $C_{10}-C_{13}$ и диамантаны (пентацикло[7,3,1,1^{4,12},0^{2,7},0^{6,11}]тетрадеканы) $C_{14}-C_{16}$ отделяются от соответствующих протоадамантанов и протодиамантанов и опускаются в нижние секции термодиффузионной колонки. Вместе с тем, в отличие от адамантанов и диамантанов, триамантаны (гептацикло[7,7,1,1^{3,15},0^{1,12},0^{2,7},0^{4,13},0^{6,11}]октадеканы) $C_{18}-C_{19}$ не отделяются от прототриамантанов и концентрируются в нижних секциях термодиффузионной колонки. Для дополнительного подтверждения того, что многочисленные соединения, имеющие те же характеристические ионы, что и триамантаны и элюирующие позже их, являются полициклическими (скорее всего, мостиковыми) углеводородами – прототриамантанами, была проведена каталитическая изомеризация этой термодиффузионной фракции с бромистым алюминием. В результате все эти полициклические соединения изомеризовались в триамантаны. Аналогично, при изомеризации термодиффузионных фракций, содержащих протоадамантаны и протодиамантаны, все они превращаются в адамантаны и диамантаны, соответственно.

Ключевые слова: углеводороды алмазоподобного строения, адамантан, диамантан, триамантан, термодиффузия

DOI: 10.31857/S0028242121020040

Углеводороды алмазоподобного строения – адамантаны (трицикло[3,3,1,1^{3,7}]деканы), диамантаны (пентацикло[7,3,1,1^{4,12},0^{2,7},0^{6,11}]тетрадеканы), триамантаны (гептацикло[7,7,1,1^{3,15},0^{1,12},0^{2,7},0^{4,13},0^{6,11}] октадеканы) и т.д. – имеют большое практическое значение, т.к. являются перспективными синтонами для тонкого органического синтеза и сырьем для получения объектов нанохимии, молекулярными строительными блоками наноразмерных объектов и т.д.. В частности, они используются как сырье для получения ценных химических продуктов и материалов с уникальными свойствами: лекарственных препаратов, биологических меток, термостойких полимерных материалов, 1-, 2- и 3-х мерных наноматериалов, высокоэнергетических топлив, смазочных материалов и присадок к ним и др. [1-5].

тическим методом (особенно высокомолекулярных членов ряда), а с другой – крайне низкими концентрациями их в нефтях и конденсатах, являющихся единственным их природным источником. Более того, как показали наши исследования [5, 6], эти углеводороды находятся в абсолютном большинстве нефтей и конденсатах в мизерных количествах, причем, в отличие от нефтей континентального генезиса, в нефтях морского генезиса их относительная концентрация значительно ниже, из-за присутствия так называемых «протоадамантаноидов» (предшественников адамантанов). Иными словами, на масс-хроматограммах с характеристическими ионами адамантанов C_{10} – C_{13} , диамантанов C_{14} – C_{15} , триамантанов C_{18} – C_{19} (*m*/*z* 135, 136, 149,

Вместе с тем, широкое применение углеводо-

родов алмазоподобного строения ограничено, с

одной стороны, сложностью получения их синте-

163; *m/z* 187, 188, 201 и *m/z* 239, 240, соответственно) элюирует множество пиков других углеводородов.

Несмотря на их малые количества в нефтях и конденсатах, нам представляется актуальным изучение возможности их выделения в чистом виде из природных объектов, в частности из нефтей и газовых конденсатов.

Ранее были сделаны попытки выделения адамантаноидов из нефтей физическими методами комлексообразованием с мочевиной, экстракцией различными растворителями, с использованием адсорбентов или методом препаративной газожидкостной хроматографии [7-15]. Однако в литературе отсутствуют данные о закономерностях разделения адамантаноидов и протоадамантаноидов методом термодиффузии (ТДФ), хотя ранее было известно, что этим методом достаточно удовлетворительно разделяются между собой н-алканы, изо-алканы, моно-, би-, три- и тетрациклические насыщенные углеводороды [16, 17]. Поэтому целью данной работы было выявление возможности отделения адамантаноидов от протоадамантаноидов методом термодиффузии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования нами была отобрана нефть месторождения Курганное, скв. 406 (интервал отбора 2012–2015 м; возраст пород – нижний мел, апт; плотность при 20°С – 0.8339 г/см³). Содержание адамантаноидов на нефть составило около 0.03%, тогда как содержание протоадамантаноидов – примерно на порядок больше. От нефти была отобрана фракция 150– 350°С (выход фракции на нефть 44%), которую перед термодиффузионным разделением подвергли деароматизации на силикагеле.

Для отделения протоадамантаноидов от адамантаноидов использовали наиболее распространенную термодиффузионную колонку Мельпольдера [18] Любой термодиффузионный аппарат представляет собой две поверхности, одна из которых обогревается, а другая охлаждается. Варьированием температур поверхностей устанавливается необходимый температурный градиент. Разделяющая способность термодиффузионной колонки обратно пропорциональна ширине зазора (пространство между поверхностями) в четвертой степени и пря-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

мо пропорциональна ее длине. Эффективная ширина зазора обычно 0.25-3.00 мм, загрузка колонки 3-400 мл, в зависимости от типа. Наибольшее распространение получили вертикальные колонки типа «труба в трубе» (с полым зазором, насадочные и со спиралью). В таких колонках конвекционный ток поднимается у горячей стенки и опускается у холодной. Молекулы, диффундирующие к горячей стенке, поднимаются потоком вверх по колонке. Колонка Мельпольдера представляет собой две концентрические трубы с зазором 0.25 мм [18]. Через определенные равные интервалы имеются патрубки для отбора фракций. В нашем случае колонка содержала семь патрубков с кранами с длиной шага около 20 см. Самая нижняя секция отбиралась из последнего крана № 7, а самая верхняя – из крана № 2. Нами экспериментальным путем было найдено, что для разделения фракций градиент температуры между стенками должен составлять не менее 120 градусов. Таким образом, температуру наружной стенки колонкимы поддерживалина уровне 130°С, внутренней стенки, охлаждаемой водой – 10°С. В ТДФ колонку загружали фракцию нефти 150-350°С и, через 80 ч непрерывного эксперимента выгружали последовательно, начиная с верхнего (второго) крана, продукты термодиффузионного разделения. Объем каждой термодиффузионной фракции составил около 5 мл.

Разделенные термодиффузионные фракции, а также исходную фракцию анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС), используя характеристические ионы *m/z* 135, 136, 149 и 163 для адамантанов С₁₀-С₁₃ и протоадамантанов; *m/z* 187, 188 и 201 для диамантанов С₁₄-С₁₆ и протодиамантанов и *m/z* 239, 240 – для триамантанов C₁₈–C₁₉ и прототриамантанов. ХМС проводили на приборе Agilent 6890N/5975С. Программирование температуры осуществляли от 70 до 290°С со скоростью подъема 4°/мин. Разделение углеводородов проводили на капиллярных колонках с неподвижной фазой HP-1MS 25 м \times 0.25 мм \times 0.5 мкм. Газ-носитель – гелий. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации составляла 250°С.

Идентификацию соединений проводили путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST 2.0.



Рис. 1. Масс-хроматограммы адамантанов C_{10} – C_{13} в исходной фракции нефти 150–350°С (а) и в термодиффузионных фракциях, отобранных из четвертой (б) и седьмой (нижней) (в) секции термодиффузионной колонки (краны №№ 4 и 7): 1 – адамантан; 2 – 1-метиладамантан; 3 – 2-метиладамантан; 4 – 1-этиладамантан; 5 – 2-этиладамантан; 6 – 1,3-диметиладамантан; 7 и 8 – *цис*- и *транс*-1,4-диметиладамантан; 9 – 1,2-диметиладамантан; 10 – 1-этил-3-метиладамантан; 11 – 1,3,5-триметиладамантан; 12 – 1,3,6-триметиладамантан; 13 и 14 – *цис*- и *транс*-1,3,4-триметиладамантаны; 15 – 1-этил-3,5-диметиладамантан. Кружками обведены протоадамантаны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 приведены масс-хроматограммы исходной насыщенной фракции нефти 150–350°С, а также термодиффузионной фракции, отобранной из середины термодиффузионной колонки (кран № 4) и из нижней секции термодиффузионной колонки (кран № 7). Фракция, отобранная из четвертой секции термодиффузионной колон-



Рис. 2. Масс-хроматограммы диамантанов С₁₄-С₁₆ в исходной фракции нефти 150–350°С (а) и в термодиффузионных фракциях, отобранных из четвертой (б) и седьмой (нижней) (в) секции термодиффузионной колонки (краны №№ 4 и 7): 1 – диамантан; 2 – 4-метилдиамантан; 3 – 1-метилдиамантан; 4 – 3-метилдиамантан; 5 – 4,9-диметилдиамантан; 6 – 1,4- и 2,4-диметилдиамантаны; 7 – 4,8-диметилдиамантан; 8 – 3,4-диметилдиамантан. Кружками обведены протоадиамантаны.

ки, была выбрана в качестве наглядного примера потому, что она содержала распределение углеводородов примерно среднее между верхом и низом колонки.

Как наглядно демонстрирует рис. 1, произошло распределение адамантанов и протоадамантанов по высоте термодиффузионной колонки.

Так, если в термодиффузионных фракциях, отобранных из четвертой секции колонки, присутствуют только протоадамантаны, то в термодиффузионной фракции, отобранной из нижней, седьмой секции термодиффузионной колонки, как можно видеть из рис. 1, протоадамантаны практически отсутствуют. Как было отмечено выше, распределение углеводородов в четвертой секции представляет собой среднее между верхом и низом колонки: во второй и третьей секциях, аналогично четвертой, присутствуют только протоадамантаны, тогда как ниже ее, в секциях №№ 5 и 6, наряду с протоадамантанами, уже присутствуют и адамантаны, причем их относительное содержание, по сравнению с предшественниками, увеличивается по мере продвижения к низу термодиффузионной колонки.

Аналогичную картину мы наблюдали и в случае диамантанов (рис. 2). Видно, что во фракции, отобранной из четвертой секции (так же как во



Рис. 3. Масс-хроматограммы триамантанов С₁₈–С₁₉ в исходной фракции нефти 150–350°С (а) и в термодиффузионных фракциях, отобранных из четвертой (б) и седьмой (нижней) (в) секции термодиффузионной колонки (краны №№ 4 и 7), а также в продуктах изомеризации с бромистым алюминием нижней термодиффузионной фракции (г): 1 – триамантан, 2 – 9-метилтриамантан. Кружками обведены прототриамантаны

второй и третьей) термодиффузионной колонки полностью отсутствуют диамантан, метилдиамантаны и диметилдиамантаны, а присутствуют только протодиамантаны. В то же время видно, что в нижней секции термодиффузионной колонки (кран №7) сконцентрировались диамантан, 4-, 1- и 3-метилдиамантаны и диметилдиамантаны. Однако, в отличие от протоадамантанов, которые отсутствуют в нижней секции термодиффузионной колонки, некоторое количество протодиамантанов, как содержащие более количество циклов по сравнению с протоадамантанами, опускаются в низ колонки вместе с диамантанами.

170

Что касается триамантанов, то здесь мы наблюдаем несколько иную картину, чем в случае адамантанов или диамантанов. Как видно из рис. 3, триамантаны также концентрируются в нижней, седьмой термодиффузионной фракции.

Интересно отметить, что в низ термодиффузионной колонки, наряду с триамантанами опускается и группа пиков, элюирующих после них. Очевидно, что эти пики принадлежат полициклическим углеводородам, скорее всего, мостиковыми соединениям. Причем, в отличие от протодиамантанов, все эти углеводороды концентрируются внизу колонки. Следует отметить, что эта же группа пиков присутствовала и в исходной для разделения фракции. Для подтверждения того, что пики, элюирующие на масс-хроматограммах с *m/z* 239 и 240 позже триамантанов являются их предшественниками, мы провели изомеризацию углеводородов нижней термодиффузионной фракции с бромистым алюминием и установили, что все они превращаются в триамантаны (рис. 3г). Кроме того, нами была проведена изомеризация и других термодиффузионных фракций, содержащих протоадамантаны и протодиамантаны (рис. 16, 26), которые в присутствии бромистого алюминия также превратились в адамантаны и диамантаны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что методом термодиффузионного разделения адамантаны и диамантаны отделяются от протоадамантанов и протодиамантанов и концентрируются в нижних секциях термодиффузионной колонки. В отличие от них, триамантаны не отделяются от прототриамантанов и концентрируются в нижних секциях термодиффузионной колонки совместно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гаджиев Гаджи Ахмедович, https://orcid. org/0000-0002-8130-4801

Бадмаев Чингиз Мингиянович, к.х.н., доцент, https://orcid.org/0000-0003-3569-3532

ГордадзеГурам Николаевич, д.г.-м.н., к.х.н., профессор, https://orcid.org/0000-0002-5300-3059

Гируц Максим Владимирович, д.х.н., доцент, https://orcid.org/0000-0001-5057-6532

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
- Нехаев А.И., Багрий Е.И., Максимов А.Л. Наноалмазы нефти: новое в области нафтенов алмазоподобного строения // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 97–106.
- Mansoori G.A. Diamondoid Molecules with Application in Biomedicine, Material Science, Nanotechnology & Petroleum Science. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2012. 408 p.
- Багрий Е.И., Маравин Г.Б. Адамантансодержащие сложные эфиры как возможные компоненты термостойких смазочных масел // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 467–472.
- Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. М.: ООО «Издательский дом Недра». 2017. 221 с.
- Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина. 2015. 559 с.

- Багрий Е.И., Амосова Е.И., Санин П.И. Выделение адамантана из некоторых нефтей Балаханского и Сураханского месторождений // Нефтехимия. 1966. Т. 6. № 5. С. 665–670.
- Dahl J.E., Carlson R.M. Processes for the Purification of Higher Diamondoids and Compositions Comprising Such Diamondoids // Patent WO № 2002096804-A. 2003.
- 9. Alexander R.A., Knight C.E., Whitehurst D.D. Solvent Extraction of Diamondiods // Patent US № 4982049. 1991.
- 10. Partridge R.D., Whitehurst D.D. Shape-Selective Process for Concentrating Diamondoid-Containing Hydrocarbon Solvent // Patent US № 5019665. 1991.
- 11. Swanson D.S. Method for Diamondoid Extraction Using a Solvent System // Patent US №. 5461184. 1995.
- Alexander R.A., Knight C.E., Whitehurst D.D. Distillation, Solvent Extraction, Absorption, Recycling, Regeneration; Controlling Pressure and Temperature // Patent US № 4952747. 1990.
- Alexander R.A., Knight C.E., Whitehurst D.D. Absorption. Desorption with Zeolites, Moelcular Sieves // Patent US № 4952749. 1990.
- Alexander R.A., Knight C.E., Whitehurst D.D Solvent Extraction of Diamondiods // Patent US № 4982049. 1991.
- Rollmann L.D., Green L.A., Bradway R.A., Timken H.K.C. Adamantanes from Petroleum with Zeolites // Catalysis Today. 1996. V. 31. P. 163–169.
- Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984.
 263 с.
- Солодков В.К., Михновская А.А., Смирнов Б.А., Петров Ал.А. Би- и трициклические насыщенные нефтяные углеводороды состава С₁₀–С₁₂ // Нефтехимия. 1969. Т. 9. № 4. С. 491–499.
- Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.

УДК 665.642:547.9

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССАХ

© 2021 г. Д. С. Корнеев^{1,*}, Г. С. Певнева², Н. Г. Воронецкая²

¹ Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, 628012 Россия ² Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634021 Россия *E-mail: korneevds90@mail.ru

> Поступила в редакцию 15 октября 2020 г. После доработки 20 ноября 2020 г. Принята к публикации 19 января 2021 г.

Впервые исследованы термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей методом ступенчатой термодеструкции в условиях, позволяющих учитывать различия энергий связей в молекулах асфальтенов и минимизировать протекание вторичных реакций между образующимися продуктами. На основании данных о материальном балансе термолиза установлено, что до 290°С конверсия асфальтенов превышает 90% и протекает с образованием значительных количеств газообразных соединений, жидких углеводородов и смолистых веществ, суммарное содержание которых достигает 50 мас. %. Изменение структуры асфальтенов в процессе термолиза оценивалось с использованием спектроскопии ¹Н ЯМР, элементного анализа и определения средней молекулярной массы методом криоскопии в нафталине. С помощью различных физико-химических методов анализа показано, что ступенчатый термолиз асфальтенов сопровождается увеличением средней молекулярной массы их молекул в 1.5 раза за счет реакций рекомбинации образующихся макрорадикалов. После термолиза при 230°С асфальтены характеризуются практически одинаковым распределением атомов углерода по ароматическим, нафтеновым и парафиновым фрагментам их молекул вне зависимости от состава и структуры исходных асфальтенов. Реакционная способность асфальтенов до 230°С определяется количеством в их составе лабильных в данных условиях серо- и кислородсодержащих фрагментов. При более высоких температурах ключевой характеристикой, определяющей реакционную способность асфальтенов, является структура углеродного скелета их молекул.

Ключевые слова: тяжелая нефть, асфальтены, состав, структура, термолиз, деструкция, реакционная способность, смолы, углеводороды, кокс

DOI: 10.31857/S0028242121020052

В связи с нарастающим в мире дефицитом традиционного углеводородного сырья для производства различных нефтепродуктов в добычу и переработку вовлекают тяжелые нефти [1, 2]. Для них характерно высокое содержание асфальтенов – смеси сложных высокомолекулярных соединений, молекулы которых обогащены гетероатомами и металлами, а также полициклическими нафтеноароматическими структурами с низким содержанием алкильных мостиков и боковых цепей [3–8]. Многообразие и особенности строения асфальтеновых молекул обусловливают их агрегацию в нефтяных дисперсных системах с образованием наноразмерных частиц, а изменение внешних условий приводит к увеличению формирующихся надмолекулярных структур с их последующей седиментацией [9–11]. Наличие в тяжелых нефтях асфальтенов, содержащих значительные количества S, N и металлов (V, Ni и др.), а также их склонность к образованию дисперсных частиц приводит к увеличению коксуемости сырья, преждевременной дезактивации катализаторов, коррозии оборудования и высокому выходу побочных продуктов [12–14]. Таким образом, использование существующих каталитических процессов для получения высокомаржинальных продуктов из тяжелых нефтей зачастую оказывается неэффективным и экономически невыгодным. В связи с этим большую актуальность вновь приобретают некаталитические технологии облагораживания тяжелого нефтяного сырья с мягкими термобарическими условиями: процессы физического разделения нефти (атмосферно-вакуумная ректификация, сольвентная деасфальтизация) и термической деструкции (различные варианты висбрекинга) [13-17]. Эффективность переработки тяжелых нефтей без использования каталитических систем во многом определяется стабильностью, реакционной способностью и направленностью превращений асфальтенов в термических процессах, изучение которых активно ведется в России и мире [18-27]. Несмотря на обширный накопленный материал и получение важных научных данных, результаты исследований поведения асфальтенов в условиях термодеструкции зачастую являются несистематизированными, неуниверсальными, а порой и противоречивыми. Дело в том, что реакционная способность асфальтенов в термических процессах напрямую зависит от состава и структурной организации их молекул. Однако этот аспект либо игнорируется исследователями, либо не может корректно учитываться в связи с методическими особенностями постановки эксперимента: 1) проведение термолиза нефтяной дисперсной системы в целом [19-22], что не позволяет установить реакционную способность асфальтенов без влияния прочих компонентов нефти; 2) проведение термолиза асфальтенов в закрытой системе [23-26], способствующее протеканию вторичных реакций между исходными молекулами и образующимися продуктами, в результате чего отсутствует возможность достоверной количественной оценки способности асфальтенов генерировать низко- и высокомолекулярные вещества в термических процессах; 3) проведение термодеструкции асфальтенов при высоких температурах (400°С и более) без учета термодинамических различий в энергиях связей их молекул, что не позволяет определить реакционную способность и направленность превращений асфальтенов в различных температурных диапазонах. Однако известно, что термическая деструкция молекул асфальтенов возможна при температурах ниже 300°С с образованием широкого набора продуктов: от низкомолекулярных углеводородов до высокомолекулярных карбонизированных веществ [26-30]. Приведенные выше особенности, нередко относящиеся к недостаткам большинства иссле-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

дований термических превращений асфальтенов, препятствуют установлению непосредственного влияния химической природы молекул асфальтенов на их реакционную способность в деструктивных процессах. Данная информация необходима для разработки новых и оптимизации существующих технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей. В связи с этим, цель настоящей работы – исследование зависимости реакционной способности асфальтенов от состава и структуры их молекул при термодеструкции в условиях, позволяющих учитывать различия энергий связей в асфальтеновых молекулах и минимизировать протекание вторичных реакций между образующимися продуктами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование зависимости реакционной способности нефтяных асфальтенов от строения их молекул проводили на примере асфальтенов природного битума Мордово-Кармальского месторождения (АКБ – асфальтены кармальского битума), тяжелой нефти Зюзеевского месторождения (АЗН – асфальтены зюзеевской нефти) и тяжелой нефти Усинского месторождения (АУН – асфальтены усинской нефти).

Асфальтены выделяли из нефтей путем добавления к ним избыточного количества н-гексана в массовом соотношении 40:1 и фильтрования полученного раствора по истечении 24 ч. Асфальтеновый осадок очищали от деасфальтенизата н-гексаном в аппарате Сокслета в течение 18 ч. Очищенные асфальтены извлекали из фильтра хлороформом и сушили до постоянной массы. Полученное сухое вещество дополнительно растворяли в минимальном количестве хлороформа и переосаждали н-гексаном с целью высвобождения низкомолекулярных компонентов, соосажденных в процессе выделения асфальтенов. Процедура очистки переосажденных асфальтенов соответствовала методике, описанной выше. Путем многократного переосаждения асфальтенов установлено, что доля соединений, «захваченных» ими в процессе образования осадка, составляет не более 3 мас. %.

Для достижения поставленной в работе цели использовали установку термолиза, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. В центр ре-



Рис. 1. Принципиальная схема установки термолиза асфальтенов.

актора (3) помещали перфорированный кварцевый патрон (5), заполненный асфальтенами. Затем через регулирующую арматуру (2) в реактор подавали N₂ с объемной скоростью 10-15 мл/мин. Давление в системе перед регулирующей арматурой фиксировали с помощью манометра (1). Далее производили нагрев реактора с образцом в индукционной печи (б) до заданной температуры, значение которой регистрировали и поддерживали с погрешностью ± 3°С благодаря использованию термометра сопротивления (4) и программируемого измерителя-регулятора ТРМ201 (7). Термолиз асфальтенов проводили последовательно при температурах 120, 230 и 290°С, выбранных на основании результатов предварительных исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии [31] как точки термической нестабильности асфальтеновых молекул, в которых возможна их деструкция.

Образующиеся продукты термодеструкции выносились из реакционной зоны потоком инертного газа и разделялись на 2 фракции. Жидкие при нормальных условиях вещества конденсировались в водяном холодильнике (10) и накапливались в сборнике жидких продуктов (8), погруженном в термостат (9) с температурой хладагента около 0°С. Газообразные продукты термолиза улавливались в газосборнике (11), где в качестве гидрозатвора (12) использовали пересыщенный водный раствор NaCl. Остаточные асфальтены, выделенные из продуктов термолиза на первой ступени (120°С) и очищенные от них, снова помещали в реактор и подвергали термическому воздействию при более высокой температуре и т. д. до 290°С. Продолжительность термолиза при заданных температурах составляла 15, 10 и 3 мин соответственно и обеспечивала полноту протекания термических превращений асфальтенов. Об этом свидетельствовало отсутствие изменений в составе продуктов деструкции при превышении указанных выше временных порогов.

Проведение термолиза асфальтенов в токе инертного газа с выносом образующихся продуктов из реакционной зоны позволяет минимизировать протекание вторичных реакций для оценки истинной реакционной способности асфальтенов при низких температурах. Ступенчатость процесса позволяет учитывать различия энергий связи в молекулах асфальтенов, что дает возможность достоверно определить их термическую стабильность в различных температурных условиях.

Находящиеся в газовой фазе продукты термолиза выносились из реакционной зоны, компоненты, жидкие при нормальных условиях, конденсировались в водяном холодильнике. Продукты термолиза, оставшиеся в реакторе, количественно переносили в бумажный патрон, который далее помещали в аппарат Сокслета и последовательно обрабатывали н-гексаном и хлороформом для выделения соответственно мальтенов (смолы + масла) и остаточных асфальтенов. Нерастворимые в хлороформе коксоподобные вещества механически извлекали из бумажного патрона. Полученные мальтены и жидкие продукты термолиза, сконденсировавшиеся в водяном холодильнике, объединяли и разделяли на масла и смолы методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии. Элюирование масел проводилось н-гексаном. Смолистые вещества выделяли смесью этанола и бензола в объемном соотношении 1:1. Выход газообразных продуктов термолиза определяли по разности с учетом содержания всех образующихся компонентов.

Для характеристики асфальтенов рассчитывали усредненные структурные параметры их макромолекул, используя метод структурно-группового анализа (СГА) [24, 25], разработанный в Институте химии нефти Сибирского отделения РАН (ИХН СО РАН).

Определение элементного состава асфальтенов проводили с использованием CHNSO-анализа-

	Объект исследования и температура термолиза, °С								
Параметр		АЗН		АКБ			АУН		
	исх.	120	230	исх.	120	230	исх.	120	230
ММ, а.е.м.	2565	2155	3460	2040	2840	3270	1600	1985	2290
			Элем	ентный сос	тав, мас. %)			
H/C _{ar}	1.11	1.11	1.00	1.13	1.12	1.05	1.12	1.11	1.06
Ν	1.76	1.75	2.04	1.39	1.31	1.63	1.16	1.13	1.24
S	5.05	4.97	5.76	5.35	5.01	6.08	3.00	2.98	3.62
Ο	6.87	5.48	4.65	6.02	5.87	3.19	4.41	4.22	3.59
	Pace	пределение	атомов угл	ерода по ст	руктурным	фрагмента	м ^а , отн. %		
$f_{\rm a}$	32.8	41.8	48.2	26.3	40.1	46.9	34.0	38.6	48.4
$f_{\scriptscriptstyle \mathrm{H}}$	58.7	52.3	47.9	57.5	53.0	48.7	59.3	55.2	46.8
f_{π}	8.5	5.9	3.9	16.2	6.9	4.4	6.7	6.2	4.8
Количество циклов и атомов углерода в алифатических фрагментах ^{6,в} , ед.									
$K_{\rm a}$	15.3	15.7	29.6	9.9	19.8	26.9	9.4	13.2	19.1
$K_{\rm hac}$	30.7	18.2	30.5	30.7	24.3	28.1	21.1	22.2	18.2
C_n	14.3	8.6	9.0	21.9	13.0	9.9	7.5	8.5	7.7

Таблица 1. Изменение структурно-группового состава асфальтенов в процессе ступенчатого термолиза

^а f_a, f_H, f_Π – относительное содержание атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах соответственно.

⁶ *К*_а, *К*_{нас} – число ароматических и насыщенных колец соответственно.

^в С_{*n*} – количество атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах.

тора VarioelCube методом сожжения образца при 1200°С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ Сравнительный анализ структурно-группо-

вого состава исходных асфальтенов. Исходные

асфальтены существенно различаются по сред-

ней молекулярной массе (ММ), которая в ряду

Средние молекулярные массы асфальтенов измеряли криоскопическим методом в нафталине с использованием прибора «Крион», разработанного в ИХН СО РАН. Концентрация асфальтеновых веществ в нафталине составляла 0.5 мас. %.

Спектры ¹Н ЯМР асфальтенов регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-400 (США), растворитель – CDCl₃, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Концентрация асфальтенов в CDCl₃ составляла 1 мас. %.

Исследование нерастворимых продуктов термолиза асфальтенов проводили методом флэш-пиролиза последовательно при температурах 500°С (1 мин) и 750°С (1.5 мин) с анализом образующихся продуктов. Для этого использовали газовый хроматограф НР 6890 с МСД и ПИД, оборудованный пиролитической приставкой Ругоргове 5000 Series. Идентификацию соединений проводили по характеристичным ионам в масс-фрагментограмме. Количественную оценку идентифицированных соединений проводили методом внутренней нормализации как отношение площади каждого отдельного пика к сумме площадей всех идентифицированных пиков в хроматограммах. АЗН-АКБ-АУН имеет тенденцию к снижению с 2565 до 1600 а.е.м. (табл. 1). По данным элементного состава видно, что значения отношений Н/Сат в асфальтенах весьма близки и находятся в интервале 1.11–1.13. В ряду АЗН→АКБ→АУН снижается содержание N с 1.76 до 1.16 мас. %. Наибольшим же содержанием S, превышающим 5 мас. %, характеризуются АЗН и АКБ, тогда как для АУН это значение составляет 3.00 мас. %. Содержание О в АЗН и АКБ также высокое и составляет 6-7 мас. % в отличие от АУН, в которых доля О не превышает 4.5 мас. %. Таким образом, в ряду АЗН→АКБ→ →АУН снижается суммарное содержание гетероатомов. При этом АЗН и АКБ характеризуются схожим элементным составом и высоким суммарным содержанием гетероатомов (13.68 и 12.76 мас. % соответственно), которое в 1.5 раза выше, чем в АУН (табл. 1).

Обращает на себя внимание распределение атомов углерода в структурных фрагментах средних молекул асфальтенов, где значения *f*_н всех объектов

05	Температура	Продукт термолиза					
Объект исследования	термолиза, °С	газ	масла	смолы	асфальтены	«кокс»	
	120	1.2	2.0	2.8	94.0	0.0	
АЗН	230	2.6	13.6	4.9	62.3	10.6	
	290	5.2	15.8	1.4	2.8	37.1	
	120	0.7	2.4	10.1	86.8	0.0	
АКБ	230	3.9	14.7	8.7	57.4	2.1	
	290	5.1	14.8	1.5	7.0	29.0	
	120	0.6	1.6	11.2	86.6	0.0	
АУН	230	3.9	11.2	8.7	56.3	6.5	
	290	7.7	10.9	1.5	0.6	35.6	

Таблица 2. Состав продуктов ступенчатого термолиза асфальтенов^а, мас. %

^а Суммарное содержание продуктов термолиза на каждой ступени соответствует содержанию асфальтенов на предыдущей ступени.

близки и находятся в интервале 57.5–59.3 отн. % (табл. 1). Отличия же наблюдаются в относительном содержании углерода, входящем в состав ароматических и парафиновых фрагментов. Так, значение f_a минимально для АКБ и составляет 26.3 отн. %, тогда как АУН обладают повышенным фактором ароматичности: $f_a = 34.0$ отн. %. Доля углерода в парафиновых фрагментах, напротив, максимальна в АКБ и минимальна в АУН и составляет 16.2 и 6.7 отн. % соответственно. Следует отметить, что АЗН и АУН подобны по распределению атомов углерода в различных фрагментах и разница в значениях каждого из структурных параметров их средних молекул не превышает 2 отн. % [32].

Отличительные особенности состава и строения асфальтеновых молекул должны обусловливать их



Рис. 2. Зависимость увеличения средней молекулярной массы (Δ MM) асфальтенов от числа атомов углерода в алкильных фрагментах их молекул при термолизе до 230°С.

реакционную способность и направленность превращений в термических процессах.

Изменение структурно-группового состава асфальтенов в процессе ступенчатого термолиза. Последовательный ступенчатый термолиз асфальтенов при 120 и 230°С приводит к увеличению их средней ММ в 1.3–1.6 раза (табл. 1).

Так, средние молекулярные массы АУН, АЗН и АКБ возрастают на 690, 895 и 1230 а.е.м. соответственно, что коррелирует с количеством атомов углерода в парафиновых структурах исходных асфальтенов (рис. 2).

Таким образом, с увеличением в структуре асфальтенов алкильных фрагментов увеличение их средней ММ при термолизе до 230°С становится более существенным. Это свидетельствует о том, что ключевую роль в возрастании ММ асфальтенов играют реакции рекомбинации макрорадикалов, активные центры которых локализованы на алифатических заместителях (рис. 3). Снижение ММ АЗН после первой ступени термолиза, не укладывающееся в общие тенденции, может быть обусловлено повышенной термической стабильностью АЗН при 120°С, на что указывает их низкая конверсия, значение которой в 2 раза ниже, чем для АУН и АКБ (табл. 2). Это позволяет предположить, что деструкция их молекул протекает без существенного развития радикально-цепных реакций и незначительного влияния рекомбинации макрорадикалов на структуру остаточных асфальтенов. Подтверждением этому является неизменное количество ароматических колец в структуре АЗН (15-16 ед.) после первой ступени термолиза [33].



Рис. 3. Принципиальная схема рекомбинации макрорадикалов, образующихся на первых ступенях термолиза.

По данным элементного состава асфальтенов видно, что на первой ступени отношение H/C_{ат} практически не меняется (табл. 1). Последующие превращения асфальтенов приводят к уменьшению данного параметра на 0.05-0.11. В процессе ступенчатого термолиза содержание N во всех объектах исследования имеет тенденцию к увеличению. Это связано с тем, что N, как правило, находится в структуре стабильных ароматических фрагментов асфальтеновых молекул. Содержание S в процессе термолиза асфальтенов при 120°С несколько снижается, тогда как на второй ступени возрастает и превышает значения, характерные для исходных молекул, на 0.62-0.73 мас. %. Содержание О в асфальтенах снижается на каждой последующей ступени термолиза. Наиболее значительное снижение доли О наблюдается для обогащенных им АКБ и АЗН (на 2.87 и 2.22 мас. % соответственно), для АУН содержание О уменьшилось лишь на 0.82 мас. %.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

Изменение содержания углерода в различных структурных фрагментах молекул асфальтенов свидетельствует об увеличении их фактора ароматичности и снижении доли нафтеновых и алифатических структур в процессе ступенчатого термолиза. По данным табл. 1 видно, что чем богаче алкильное обрамление исходных асфальтенов, тем значительнее снижение f_{Π} на первой ступени термолиза. Так, содержание алкильного углерода в АКБ уменьшилось на 9.3 отн. %, тогда как в АЗН и АУН - на 2.6 и 0.5 отн. % соответственно. В процессе дальнейшей термодеструкции при 230°С значение f_{Π} для всех асфальтенов становится сходным и составляет 3.9-4.8 отн. %. Наряду с уменьшением содержания алкильных фрагментов в процессе термолиза также снижается доля нафтеновых структур. Термолиз при 120°С приводит к снижению доли нафтенового углерода в АЗН, АКБ и АУН на 6.5, 4.5 и 4.1 отн. % соответственно. Вторая ступень термолиза характеризуется дополнительным снижением $f_{\rm H}$, в результате чего содержание насыщенных циклических структур в остаточных асфальтенах уменьшается до 46.8-48.7 отн. %. В процессе ступенчатого термолиза асфальтены подвержены существенному увеличению фактора ароматичности. Так, на первой ступени термолиза f_a АКБ, АЗН и АУН возрастает на 13.8, 9.0 и 4.6 отн. % соответственно. Последующий термолиз асфальтенов при 230°С приводит к дополнительному увеличению фактора ароматичности, значения которого для всех объектов колеблются в узком диапазоне 46.9-48.4 отн. %. Таким образом, в процессе ступенчатого термолиза значения параметров структуры асфальтенов стремятся к единым величинам и первоначальные различия в распределении атомов углерода по структурным фрагментам их молекул практически полностью «стираются» на второй ступени термодеструкции [33].

Влияние структуры асфальтенов на их реакционную способность и состав продуктов ступенчатого термолиза. В процессе термолиза асфальтенов на первой ступени при температуре 120°С наблюдается образование газа, масел и смол (табл. 2). Наличие газообразных продуктов однозначно указывает на протекание деструктивных процессов с разрывом ковалентных связей в асфальтеновых молекулах в данных условиях. Наибольшая конверсия характерна для АКБ и АУН (более 13%), тогда как степень превращения АЗН составляет 6.0%. Обращает на себя внимание то, что различные по содержанию гетероатомов и структуре углеродного скелета АКБ и АУН имеют практически равную конверсию с наибольшим выходом смолистых веществ (10.1-11.2 мас. %). Однако суммарное содержание газа и масел в продуктах термолиза при 120°С близко для гораздо более схожих по составу и строению АЗН и АКБ (3.1-3.2 мас. %), тогда как для АУН это значение составляет лишь 2.2 мас. %.

Степень превращения асфальтенов на второй ступени термолиза при температуре 230°С достигает 40 мас. % и может превышать эти значения относительно исходных образцов с образованием как низкомолекулярных соединений, так и высокомолекулярных коксоподобных продуктов («кокс»). Вновь обращает на себя внимание склонность АКБ и АУН к образованию продуктов термодеструкци сходного макрокомпонентного состава, как и на первой ступени термолиза. Так, выходы газа и смол в процессе их термических превращений идентичны и составляют 3.9 и 8.7 мас. %, соответственно. Несмотря на значительные различия по элементному составу, АКБ и АУН, вероятно, имеют в своей молекулярной структуре набор качественно и количественно схожих лабильных фрагментов, что невозможно установить по данным СГА. Следовательно, массовое содержание гетероэлементов не может служить характеристикой термической стабильности и реакционной способности асфальтенов при температурах до 230°С. Деструкция АКБ и АЗН приводит к образованию наибольших количеств масел, доля которых превышает 13.5 мас. %, тогда как в продуктах термолиза АУН содержание масел составляет 11.2 мас. %. Это связано с различиями молекулярной структуры исходных асфальтенов. С увеличением суммарного содержания гетероатомов, а также числа насыщенных фрагментов в структуре асфальтеновых молекул ($K_{\text{нас}}$ и C_n) в процессе их термодеструкции до 230°С увеличивается выход масляных компонентов. Таким образом, на второй ступени термолиза наиболее вероятно разрушение асфальтенов за счет деструкции алифатических структур с участием гетероатомных функциональных групп. АКБ наименее склонны к образованию «кокса» при 230°С, содержание которого в их термолизате составляет 2.1 мас. %, что обусловлено низким фактором ароматичности исходных молекул АКБ. Доля коксоподобных веществ в продуктах термолиза АУН и АЗН, имеющих практически равное значение f_a (33–34 отн. %), различна и составляет 6.5 и 10.6 мас. % соответственно. При этом в средней молекуле АЗН содержится на 5 ароматических циклов больше, чем в АУН. По всей видимости, это оказывает решающее влияние на максимальный выход «кокса» в процессе термолиза АЗН на второй ступени.

Степень превращения асфальтенов на третьей ступени термолиза при температуре 290°С составляет не менее 93%. Это связано с образованием значительного количества коксоподобных продуктов, выход которых в ряду АКБ—АУН—АЗН возрастает с 29.0 до 37.1 мас. %. Очевидно, повышенный фактор ароматичности АУН и АЗН обусловливает их большую склонность к образованию «кокса» в процессе термолиза при 290°С. Низкий выход смол при деструкции всех исследуемых объектов (не бо-



гис. 4. Кумулятивный выход продуктов ступенчатого термолиза асфальтенов до 290°С.

лее 1.5 мас. %) предположительно связан с их мгновенными превращениями в низкомолекулярные (газ и масла) и коксоподобные продукты. На третьей ступени термолиза АЗН и АКБ впервые генерируют практически равные количества низкомолекулярных продуктов. Так, выход газа и масел для АЗН составляет 5.2 и 15.8 мас. %, для АКБ – 5.1 и 14.8 мас. % соответственно. В продуктах термодеструкции АУН содержание газа выше (7.7 мас. %), а содержание масел ниже (10.9 мас. %) по сравнению с термолизатами АЗН и АКБ. Более подробная информация о составе газообразных, жидких и твердых веществ, образующихся на каждой ступени термолиза, приведена в [33].

Проведение термолиза асфальтенов при более высокой температуре не представлялось возможным в связи с недостаточным количеством исследуемых объектов.

Корреляционный анализ суммарного выхода газа в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов и структурно-групповых параметров их исходных молекул не выявил связи между содержанием образующихся газообразных продуктов и строением асфальтеновых молекул. Так, доля газа в термолизатах АЗН, АКБ и АУН составляет 9.0, 9.7 и 12.2 мас. % соответственно (рис. 4). Однако доля остаточных АУН после термолиза при 290°С не превышает 0.6 мас. %, тогда как для АЗН и АКБ эти значения составляют 2.8 и 7.0 мас. % соответственно. Следовательно, АЗН и АКБ при дальнейших термических превращениях способны генерировать дополнительное количество газообразных продуктов, в результате чего при максимальной степени превращения всех исследуемых асфаль-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021



Рис. 5. Структурно-групповые параметры исходных асфальтенов.

тенов суммарный выход газа в продуктах их ступенчатого термолиза будет сопоставим. Суммарное содержание масел в продуктах термолиза АЗН и АКБ практически равное и составляет 31.4 и 31.9 мас. %. соответственно, тогда как для АУН не превышает 24 мас. %. Эти данные коррелируют с количеством нафтеновых колец и алкильных фрагментов в средних молекулах исследуемых асфальтенов (рис. 5). Очевидно, их высокое содержание способствует увеличению выхода масел в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов. Кроме того, наблюдается некоторое соответствие между выходом масел и содержанием гетероатомов в составе асфальтенов. Это объясняется тем, что энергия разрыва ковалентных связей С-Неt и Het-Het (Het гетероатом) в неароматических структурах гораздо ниже по сравнению с С-С. В результате асфальтены, обогащенные гетероатомами, обладают повышенной реакционной способностью в термических процессах с образованием значительных количеств низкомолекулярных компонентов.

Обращает на себя внимание сходное суммарное содержание смол в продуктах термолиза АКБ и АУН (20.2 и 21.4 мас. % соответственно) и практически равное количество ароматических колец в структуре их средних молекул (9.9 и 9.4 ед. соответственно). При этом в процессе ступенчатого термолиза АЗН образуется в 2 раза меньше смолистых веществ, а K_a в их средней молекуле составляет 15.3 ед. Возможно, повышенное содержание ароматических колец в молекулах асфальтенов способствует снижению выхода смол термолиза за счетобразования дополнительных количеств «кокса», наибольшее содержание которого обнаружено

КОРНЕЕВ и др.



Рис. 6. Изменение отношения НМП/ВМП в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов.

именно в продуктах ступенчатого термолиза АЗН (47.7 мас. %). Однако, несмотря на практически равное значение K_a для средних молекул АКБ и АУН, доля «кокса» в продуктах их термолиза различна и составляет 31.1 и 42.1 мас. %. Очевидно, что в случае с АКБ решающую роль играет богатое алкильное обрамление их молекул, которое препятствует образованию коксоподобных продуктов и обусловливает их наименьший выход.

Полагая, что разрушение нафтеновых циклов и алифатических фрагментов в молекулах асфальтенов обусловливает образование низкомолекулярных продуктов (НМП) – газа, масел и смол, а ароматические структуры ответственны за формирование высокомолекулярных продуктов (ВМП) вторичных асфальтенов и «кокса» представляет интерес оценка влияния отношения $(f_{\rm H}+f_{\rm II})/f_{\rm a}$ на отношение НМП/ВМП на каждой ступени термолиза. С увеличением температуры термолиза асфальтенов наблюдается закономерное увеличение соотношения НМП/ВМП (рис. 6), свидетельствующее о повышении вклада газа, масел и смол в состав продуктов деструкции, и снижение соотношения $(f_{\mu}+f_{\mu})/f_{a}$ (рис. 7). Однако характер изменения сопоставляемых величин на первых двух ступенях термолиза различен, что указывает на отсутствие прямой зависимости состава продуктов деструкции асфальтенов от распределения атомов углерода в структуре их молекул. Следовательно, термическая стабильность и реакционная способность асфальтенов до 230°С в большей степени зависят не от структуры углеродного скелета молекул, а от коли-



Рис. 7. Изменение отношения $(f_{\rm H}+f_{\rm n})/f_{\rm a}$ в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов.

чества в их составе лабильных серо- и кислородсодержащих структурных фрагментов, склонных разрушаться при низких температурах [33].

Обратная картина наблюдается на третьей ступени термолиза, где значения параметра $(f_{\rm H}+f_{\rm n})/f_{\rm a}$ асфальтенов после 230°С в ряду АЗН \rightarrow АКБ \rightarrow АУН изменяются аналогично изменению отношения НМП/ВМП при 290°С. Это указывает на доминирующее влияние структуры углеродного скелета на состав продуктов термодеструкции. Вероятно, при 290°С значительным становится разрушение не только гетероатомных, но и многих насыщенных углеводородных структур.

Состав продуктов флэш-пиролиза «кокса», полученного в процессе термолиза асфальтенов при 290°С. В связи с тем, что основными продуктами термолиза асфальтенов на третьей ступени являются нерастворимые коксоподобные вещества, представляет интерес оценка их термической стабильности и реакционной способности при более высоких температурах. На примере низкотемпературного «кокса», полученного в процессе термолиза АУН при 290°С, проведен его последовательный ступенчатый флэш-пиролиз при температурах 500 и 750°С. Анализ состава продуктов термодеструкции «кокса» показал, что при 500°С образуются значительные количества низкомолекулярных соединений, в составе которых присутствуют ациклические, нафтеновые и ароматические углеводороды (табл. 3).

Большую часть идентифицированных соединений (65.4 отн. %) составляют ациклические угле-

180

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ

Toursonoming °C	Группа соединений							
Temneparypa, C	ациклические УВ	нафтеновые УВ	МАУ	БАУ	ТАУ	ПАУ		
500	65.4	5.3	22.7	4.0	2.2	0.4		
750	28.7	1.5	55.8	11.1	1.9	0.8		

Таблица 3. Состав продуктов флэш-пиролиза «кокса»^а, отн. %

^а Ациклические углеводороды (УВ) – алкены и алканы; нафтеновые УВ – циклогексаны, терпаны и стераны; МАУ, БАУ, ТАУ, ПАУ – моно-, би, три, полициклические ароматические УВ соответственно.

водороды с преобладанием в них алканов. Это подтверждает наличие в структуре коксоподобных продуктов термолиза значительного количества насыщенных фрагментов, которые при 500°С подвергаются интенсивной деструкции. При повышении температуры флэш-пиролиза в составе летучих продуктов резко меняется соотношение ациклических и ароматических компонентов. В продуктах термодеструкции«кокса»при 750°С более чем в 2 раза повышается содержание ароматических углеводородов, среди которых преобладают моноциклические арены (55.8 отн. %). Таким образом, нерастворимые продукты термолиза асфальтенов при 290°С имеют в своей структуре значительное количество алифатических фрагментов, и способны генерировать широкий набор низкомолекулярных компонентов при повышенных температурах.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе впервые исследованы термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей методом ступенчатой термодеструкции в условиях, позволяющих учитывать различия энергий связей в молекулах асфальтенов и минимизировать протекание вторичных реакций между образующимися продуктами. Получены новые данные о влиянии состава и структуры нефтяных асфальтенов на их стабильность и реакционную способность в термических процессах. Основные результаты исследования отражены в нижеследующих выводах:

 в процессе ступенчатого термолиза до 290°С конверсия асфальтенов превышает 90% с образованием более 50 мас. % низкомолекулярных компонентов, что необходимо учитывать при разработке новых и оптимизации существующих процессов переработки тяжелого углеводородного сырья;

 последовательный ступенчатый термолиз асфальтенов при 120 и 230°С приводит к увеличению

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

средней молекулярной массы их молекул в 1.3– 1.6 раза за счет реакций рекомбинации макрорадикалов, активные центры которых локализованы на алифатических заместителях; асфальтены, обладающие повышенным числом атомов углерода в алкильных фрагментах молекул, склонны к наибольшему возрастанию молекулярной массы;

3) в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов увеличивается их ароматичность и снижается содержание углерода в насыщенных структурах; содержание атомов углерода в ароматических (47–48 отн. %), нафтеновых (47–49 отн. %) и парафиновых (4–5 отн. %) фрагментах после 230°С практически одинаковое во всех исследуемых асфальтенах и не зависит от состава и структуры их исходных молекул;

4) увеличение в структуре молекул асфальтенов содержания гетероатомов, а также числа насыщенных циклов и атомов углерода в алифатических фрагментах способствует увеличению выхода масел в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов до 290°С, но не оказывает влияния на выход газообразных продуктов; асфальтены, имеющие в структуре молекул наибольшее количество ароматических циклов, склонны генерировать минимальное количество смолистых веществ за счет наибольшего образования коксоподобных продуктов;

5) реакционная способность асфальтенов до 230°С определяется количеством в их составе лабильных серо- и кислородсодержащих фрагментов, склонных разрушаться при данной температуре, при этом ключевую роль играет деструкция кислородсодержащих структур; при температурах выше 230°С реакционная способность и состав продуктов деструкции асфальтенов определяется главным образом структурой углеродного скелета их молекул, в том числе распределением атомов углерода по ароматическим, нафтеновым и парафиновым фрагментам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Корнеев Дмитрий Сергеевич, к.х.н., ст.н.с., зав. лабораторией химии нефти Югорского государственного университета, ORCID – https://orcid. org/0000-0002-3398-5729.

Певнева Галина Сергеевна, к.х.н., зав. лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, ORCID – https://orcid.org/0000-0002-3539-392x.

Воронецкая Наталья Геннадьевна, н.с. лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, ORCID – https://orcid.org/0000-0002-7777-2207.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Абукова Л.А., Шустер В.Л. Перспективы развития нефтегазового комплекса России // Экспозиция Нефть Газ. 2016. № 7. С. 12–15.
- Выюков М.Г. К вопросу о мировых тенденциях в добыче нефти // Вопросы отраслевого управления. 2016. № 3. С. 49–59.
- Sabbah H., Morrow A.L., Pomerantz A.E., Zare R.N. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes // Energy Fuels. 2011. V. 25. №. 4. P. 1597–1604. https://doi.org/10.1021/ef101522w
- Гринько А.А., Головко А.К. Фракционирование смол и асфальтенов и исследование их состава и структуры на примере тяжелой нефти Усинского месторождения// Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 204–213.
- Антипенко В.Р., Гринько А.А., Меленевский В.Н. Состав продуктов аналитического пиролиза фракций смол и асфальтеновусинской нефти // Нефтехимия. 2014. Т. 54. №3. С. 176–185. https://doi.org/10.7868/ S0028242114030034
- 6. Schule B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes

by atomic force microscopy // J. of the Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9870–9876. https://doi. org/10.1021/jacs.5b04056

- Tang W., Hurt M.R., Sheng H., Riedeman J.S., Borton D.J., Slater P., Kenttamaa H.I. Structural comparison of asphaltenes of different origins using multi-stage tandem mass spectrometry // Energy Fuels. 2015. V. 29. № 3. P. 1309–1314. https://doi.org/10.1021/ef501242k
- Cheshkova T.V., Sergun V.P., KovalenkoE.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 9. P. 7971–7982. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285
- 9. 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.
- Ghosh A.K., Chaudhuri P., Kumar B., Panja S.S. Review on aggregation of asphaltenevis-a-vis spectroscopic studies // Fuel. 2016. V. 185. P. 541–554. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.031
- Мартьянов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Казарян С.Г. Развитие и применение современных методов in situ для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 11. С. 999–1023. https://doi.org/10.1070/RCR4742?locatt=label:RUSSIAN
- 12. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
- Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 3. С. 217–221.
- Ancheyta H. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum. Boca-Raton: CRC Press. 2013. 524 p.
- 15. *Ramirez-Corredores M.M.* The science and technology of unconventional oils: finding refining opportunities. London: Academic Press, 2017. 776 p.
- 16. Лядов А.С., Петрухина Н.Н. Добыча и переработка тяжелых нефтей – проблемы и перспективы (обзор) // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 12. С. 1683–1692. https://doi.org/10.1134/ S0044461818120022
- Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А., Шамсуллин А.И., Айнуллов Т.С. Тренды развития и роль процесса сольвентной деасфальтизации в современной практике нефтепереработки (обзор) // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 13. С. 1641–1656. https://doi.org/10.1134/S0044461819130024
- 18. Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric analysis studies on the thermal

stability of asphltenes: pyrolysis behavior of heavy oil asphaltenes // Energy and Fuels. 2008. V. 22. № 1. P. 449–454. https://doi.org/10.1021/ef700477a

- 19. Дмитриев Д.Е., Головко А.К. Превращение смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118–125.
- Kopytov M.A., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. №. 1. P. 14–19. https://doi.org/10.1134/ S0965544113010076
- Al Humaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S. Impact of thermal treatment on asphaltene functional groups // Energy Fuels. 2016. V. 30. № 4.
 P. 2892-2903. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.6b00261
- AlHumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S. NMR characterization of asphaltene derived from residual oils and their thermal decomposition // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 4. P. 3812–3820. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03433
- Chacon-PatinoM.L., Blanco-Tirado C., Orrego-Ruiz J.A., Gomez-Escudero A., Combariza M.Y. Tracing the compositional changes of asphaltenes after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry // Energy Fuels. 2015. V. 29. № 10. P. 6330–6341. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.5b01510
- 24. Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J. Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltenes fractions in toluene // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 4. P. 3868–3877. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00078
- Воронецкая Н.Г., Певнева Г.С., Корнеев Д.С., Головко А.К. Влияние асфальтенов на направленность термических превращений углеводородов тяжелой нефти // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 183–191. https://doi.org/10.7868/S0028242116050154
- 26. *Grin'ko A.A., Golovko A.K.* Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions // Petrol. Chemistry.

2014. V. 54. № 1. P. 42–47. https://doi.org/10.1134/ S0965544113040051

- Корнеев Д.С., Меленевский В.Н., Певнева Г.С., Головко А.К. Групповой состав углеводородов и гетероатомных соединений в продуктах ступенчатого термолиза асфальтенов нефти Усинского месторождения // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 130–136. https://doi. org/10.1134/S0965544113040051
- Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головко А.К. Изменения состава и структуры асфальтенов нефти Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 2. С. 225–230. https://doi.org/10.15372/KhUR20180214
- 29. Naghizada N., Prado G.H.C., de Klerk A. Uncatalyzed hydrogen transfer during 100–250°C conversion of asphaltenes // Energy and Fuels. 2017. V. 31. №. 7. P. 6800–6811. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00661
- Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головко А.К. Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120°С // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2019. Т. 12. №. 1. С. 101–117. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0110
- Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Study of the thermal stability of petroleum asphaltenes by differential scanning calorimetry // AIP conference proceeding. 2018. Vol. 2051. P. 020134. https://doi.org/10.1063/1.5083377
- 32. Корнеев Д.С., Певнева Г.С. К вопросу о термической стабильности и реакционной способности асфальтенов тяжелых нефтей в условиях воздействия умеренных температур // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 3. С. 337–342. https://doi. org/10.15372/KhUR2020238
- Корнеев Д.С. Изучение зависимости реакционной способности нефтяных асфальтенов от строения их молекул методом ступенчатой термодеструкции: дис. ... канд. хим. наук. Ин-т химии нефти СО РАН, Томск, 2019.

УДК 665.637+665/75

ГАЗИФИКАЦИЯ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ТОПЛИВА: ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ И ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗИФИЦИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

© 2021 г. Hamidreza Farshi Fasih^{1,*}, Hojat Ghassemi², Hasan Karimi Mazrae Shahi¹

¹ Faculty of Aerospace Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran 16765-3381, Iran
² School of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran 16765-163, Iran
*E-mail: hrfarshifasih@mail.kntu.ac.ir; h ghassemi@iust.ac.ir

Поступила в редакцию 24 марта 2020 г. После доработки 15 июня 2020 г. Принята к публикации 5 ноября 2020 г.

На основе минимизации свободной энергии Гиббса исследовали эффективность газификации мазута иранских нефтеперерабатывающих заводов. Параметрическое исследование было выполнено для изучения влияния различных агентов (кислорода, воздуха и пара), соотношения компонентов и давления газификатора на состав синтез-газа, температуру газификации, высшую теплотворную способность, эффективность по холодному газу и эксергетический КПД. При кислородной газификации мазут демонстрирует постоянный и высокий эксергетический КПД и может быть использован в интегрированных газификационных энергосистемах. Установлено, что воздушно-паровая или кислородно-паровая газификация мазута более эффективна при производстве синтез-газа для химического производства. В настоящем исследовании оценены состав синтез-газа и основные параметры газификации для различных рабочих условий.

Ключевые слова: тяжелое дизельное топливо, мазут, моделирование газификации, эксергетический КПД, газифицирующий агент

DOI: 10.31857/S0028242121020064

Количество нефтяных остатков увеличивается за счет снижения качества сырой нефти и увеличения содержания серы, несмотря на усовершенствование процессов переработки. Обычно из-за высокой вязкости и содержания серы тяжелые нефтяные остатка превращают в тяжелое дизельное топливо (ТДТ) путем нагревания и смешивания с дистиллятным нефтепродуктом (висбрекинг) [1]. Из-за нежелательных побочных эффектов при сжигании ТДТ необходима разработка экологически безопасных технологий, таких как газификация. Газификация - термохимический процесс, при котором углеродсодержащие материалы превращаются в синтез-газ с использованием воздуха или кислорода. Очищенный синтез-газ состоит в основном из CO и H_2 , а также из небольшого количества CO_2 , H₂O, CH₄ и других легких углеводородов [2]. Эффективность газификации зависит от свойств сырья, геометрии газификатора, температуры и давления газификации, а также от рабочих условий,

таких как газифицирующий агент и соотношение компонентов. Во многих исследованиях изучалось влияние вышеупомянутых параметров на характеристики газификации различного сырья, особенно биомассы и угля, экспериментально [3] или путем моделирования [4]. Моделирование процесса газификации может быть альтернативным средством прогнозирования производительности газификатора, поскольку экспериментальные исследования технически трудны и дороги. Целью моделирования газификации является расчет состава и теплотворной способности синтез-газа, эффективности газификации и эксергии, а также определение оптимального режима работы газогенератора [5]. Различные исследования выполняются моделированием газификации небольшого количества ТДТ с использованием метода фазового равновесия [6]. Более 25% продукции иранских нефтеперерабатывающих заводо(в) - это мазут, который используется для производства электроэнергии, топлива морского транспорта и других отраслей [7]. Благодаря высокой производительности мазут потенциально может быть использован в интегрированной газификации в комбинированном цикле для получения непосредственно синтез-газа или для производства химических реагентов. В настоящей работе была изучена газификация мазута при различных рабочих условиях на основе минимизации свободной энергии Гиббса и использования программы моделирования Aspen Plus. Определены рабочие характеристики газификации для таких агентов газификации, как кислород, воздух и пар.

ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ

Свойства топлива. Для моделирования процесса газификации необходимы и важны химические и физические свойства мазута, которые определяют экспериментально в лабораторных условиях. В табл. 1 представлены свойства мазута Тегеранского НПЗ в соответствии со стандартом ASTM-D (ASTM).

Моделирование с использованием программы моделирования Aspen Plus. Моделирование процесса газификации проводили с использованием Aspen Plus. В модели сделаны следующие допущения: 1) синтез-газ состоит из H₂, CO, CO₂, H₂O, СН₄, С₂Н₄, и N₂; 2) газификатор работает в стационарном режиме, при постоянном давлении, в адиабатическом режиме. Модель газификатора основана на минимизации свободной энергии Гиббса и состоит из четырех основных частей, блок-схема которых показана на рис. 1. В блоке первичного разложения мазут предполагается состоящим из элементарных соединений, например, H₂, N₂, S, H₂O и C (углерод) в соответствии с массовым балансом и результатами анализа, представленными в табл. 1. Путем термического разложения при постоянной температуре 500 К [8] эти соединения превращаются в летучие вещества (такие как H₂, H₂O, CH₄, N₂, NH₃, H₂S, CO и CO₂) и уголь в блоке пиролиза. На следующем этапе процессы частичного сгорания и газификации моделируются путем добавления агентов газификации (воздуха, кислорода и пара) в блок сгорания. Наконец, такие побочные продукты как синтез-газ и зола разделяются в блоке сепарации. Молекулярная формула мазута: C₃₃H₅₁O₀N_{0 007}S_{0 0198}.

Таблица 1. Физические и химические свойства мазута Тегеранского НПЗ

Физические свойства				
Температура вспышки	>65°C			
Температура застывания	< 3.5°C			
Удельный вес	0.9714 г/см ³ /15.6°С			
Вязкость	377.8 мм ² /с (сСт)/50°С			
Плотность	0.9457 г/мл/50°С			
Химические	свойства			
Элементны	й анализ			
Углерод	87.3 мас.%			
Водород	11.3 мас.%			
Cepa	1.36 мас.%			
Азот	0.02 мас.%			
Зола	0.02 мас.%			
Кислород	0.00 мас.%			
Технически	й анализ			
Углеродистый остаток	14.1 мас.%			
Общее содержание серы	1.36 мас.%			
Зола	0.02 мас.%			
Содержание воды	< 0.05 мас.%			
Низшая теплота сгорания (НТС)	40.62 МДж/кг			
Высшая теплота сгорания (ВТС)	43.02 МДж/кг			

Энергетическое моделирование газификации. Высшая теплота сгорания (ВТС) и эффективность по холодному газу (ЭХГ) являются важными параметрами для оценки энергии газификации. ВТС продуктов рассчитывается на основе состава отходящего синтез-газа в стандартном состоянии следующим образом [9]:

$$HHV_{Syngas} = 12.75[H_2] + 12.63[CO] + 39.82[CH_4] + 63.43[C_2H_4] + ...,$$
(1)

где концентрации компонентов выражены в мольных долях, а теплота сгорания – в МДж/Нм³. ЭХГ (%) определяется как отношение энергии получа-



Рис. 1. Блок-схема модели газификатора в ASPEN Plus.

185

HAMIDREZA FARSHI FASIH и др.

Полный	і анализ	Технически	ій анализ
Углерод	84.28 мас.%	Кокс	12.84 мас.%
Водород	10.33 мас.%	Общее количество серы	2.81 мас.%
Сера	3.95 мас.%	Зола	0.18 мас.%
Азот	0.64 мас.%	Содержание воды	28.8 мас.%
Кислород	0.55 мас.%	HTC	29.76 МДж/кг
Зола	0.25 мас.%		

Таблица 2. Свойства водно-битумной эмульсии [11]

Габлица З	3. (Сравнение	результатов	модели	с экспериментальными	данными М	I. Ashizawa	[11]]
-----------	------	-----------	-------------	--------	----------------------	-----------	-------------	------	---

Рабочие условия						
Соотношение компонентов (СК)	0.4	1				
Давление в газогенераторе	18.75	атм				
Состав синтез-газа, об. %	Экспериментальные	Модельные				
CO	38.7	42.56				
H ₂	39.4	38.38				
H ₂ O	11.85	12.52				
CO_2	8.67	5.71				
CH ₄	0.08	0.05				
Другое	0.38	0.78				
BTC	9.5–10.5 МДж/Нм ³	10.29 МДж/Нм ³				
Среднеквадратичная ошибка	_	2.05				

емого газа к энергии мазута согласно следующей формуле [9]:

$$CGE = \frac{HHV_{Syngas}(MДж/HM^{3})v_{gas}(HM^{3}/K\Gamma)}{HHV_{Eucl}(MДж/K\Gamma)} \times 100, \quad (2)$$

где v_{gas} – удельный объем синтез-газа при нормальных условиях.

Эксергетическое моделирование газификации. Для оценки термодинамических характеристик газогенератора представлен анализ эксергии газификации мазута для различных агентов. Эксергетический КПД определяется следующим образом [10]:

$$\eta_{\text{exergy}} = \frac{\dot{m}_{\text{syngas}} E_{\text{syngas}}}{\dot{m}_{\text{Fuel}} E_{\text{Fuel}} + \dot{m}_{\text{agent}} E_{\text{agent}}},$$
(3)

где E – эксергия каждого потока, которая может быть выражена суммой физических и химических эксергий. Расчет физической эксергии ($E^{\rm ph}$) и химической эксергии ($E^{\rm ch}$) для многокомпонентных газов производится следующим образом [10]:

$$E^{\rm ph} = (h - h_0) - T_0 (S - S_0), \tag{4}$$

$$E^{\rm ch} = \sum x_k e_k^{\rm CH} + \overline{R} T_0 \sum x_k \ln x_k, \qquad (5)$$

где H, S, и e_k^{CH} – энтальпия, энтропия, мольная доля и стандартная химическая эксергия k-го компонента, соответственно. Значения стандартной химической эксергии для различных компонентов являются справочными данными [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проверка модели. Оценка точности результатов модели, состав синтез-газа и его значение ВТС проводились в сравнении с экспериментальными результатами М. Ashizawa [11]. Водно-битумная эмульсия представляет собой смесь 30% воды и 70% битума (Orinoco Tar), и ее свойства очень близки к свойствам ТДТ (табл. 2).

Результаты разработанной модели хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 3), поэтому модель подходит для расчета рабочих параметров газификации тяжелого мазута.

Параметрическое исследование. Цель данного исследования – изучение возможности газификации мазута (табл. 1) для производства электроэнергии и/или для химического производства. Типичные рабочие условия процесса газификации для расхода мазута 10 кг/ч представлены в табл. 4.

ГАЗИФИКАЦИЯ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ТОПЛИВА

Таблица 4. Рабочие условия процесса газификации

Параматри	Топливо	Агент 1	Агент 2	Агент 3
Параметры	Мазут	Кислород	Воздух	Пар
Массовый расход, кг/ч	10	8–20	30–100	1–30
Стехиометрический массовый расход, кг/ч	_	3.25	14.12	_
Температура на входе, К	370	400	400	600
Давление газификации, бар			5	

Влияние газифицирующих агентов. На рис. 2 и 3 представлено влияние отношений воздуха к топливу (Воздух/Т), кислорода к топливу (O_2/T) и соотношения компонентов (СК) на состав синтез-газа, температуру газификации, значения ВТС и ЭХГ. СК определяется следующим образом:

$$CK = \frac{\left[\dot{m}_{(O_2/BO3JYX}/\dot{m}_{Fuel}\right]\phi_{akturecku}}{\left[\dot{m}_{(O_2/Air)}/\dot{m}_{Fuel}\right]_{ctexuometpurecku}} \quad (6)$$

На рис. 2 мольные доли компонентов синтез-газа представлены как функция от СК, O_2/T и Воздух/Т. Установлено, что для кислородной газификации оптимальным СК является 0.36, после которого концентрация СО₂ и H₂O увеличивается и приближается к области горения, что отображено в литературе для другого сырья [12]. Для газификации воздухом оптимальное СК составляет 0.37, при котором мольная доля газа состава H₂+CO достигает 43%. При газификации воздухом азот является инертным разбавителем и снижает температуру газификации.

На рис. 3 показано, как температура газификации, ВТС и ЭХГ изменяются в зависимости от СК, O₂/Т и Воздух/Т. Как и ожидалось, увеличение соотношения компонентов приводит к увеличению температуры газификации и отрицательно влияет на ВТС и ЭХГ из-за протекания реакций горения. Этот факт согласуется с литературными данными по газификации различного сырья [13].

На рис. 4 представлен состав синтез-газа в зависимости от массового соотношения пара к топливу при постоянной температуре газогенератора 1100°С. Газификация мазута паром исследуется при постоянной температуре, поскольку увеличение количества пара приводит к снижению температуры газификации. Кроме этого, на рис. 4 видно, что с увеличением соотношения пар/топливо уменьшается доля H₂+CO в основном за счет значительного снижения содержания СО. Данный факт описывается в литературе для другого аналогичного сырья [14].

На рис. 5 представлены зависимости состава синтез-газа и ВТС газификации мазута от природы газифицирующего агента (воздух, кислород и пар). Видно, что в случае кислородной газификации содержание синтез-газа и ВТС в 2 раза выше, чем при



Рис. 2. Влияние соотношения компонентов и массового отношения агента к топливу на состав синтез-газа: кислород (а) и воздух (б).



Рис. 3. Влияние соотношения компонентов и массового отношения агента к топливу на температуру газификации, ВТС и ЭХГ: кислород (а) и воздух (б).

использовании воздушной газификации. Например, ВТС при оптимальных рабочих условиях составляет 13 МДж/Нм³, что свидетельствует о том, что мазут подходит для использования в качестве сырья на электростанции с комбинированным циклом интегрированной газификации (КЦИГ) мощностью 500 МВт [15]. В случае паровой газификации был получен синтез-газ хорошего состава, однако, необходимо использование других агентов. Данный тезис будет подробнее рассмотрен в разделе «Разбавление паром».

Влияние давления. На рис. 6 представлена зависимость состава синтез-газа, температуры и ВТС от давления газификации в диапазоне от 1 до 50 бар для оптимальных значений СК и O₂/T, которые составляли 0.36 и 1.36, соответственно. Состав синтез-газа нанесен на график в логарифмических



Разбавление паром. Для химического производства важным параметром является соотношение



Рис. 4. Влияние массового соотношения пар/топливо на состав синтез-газа.



Рис. 5. Состав синтез-газа и ВТС газификации мазута в зависимости от природы агента (воздух, кислород и пар).



Рис. 6. Зависимость состава синтез-газа от давления (а) и температуры (б) газификации.

 H_2/CO , минимальное значение которого должно быть больше единицы [17]. На рис. 7 представлена зависимость H_2/CO от соотношения компонентов для кислородной и воздушной газификации в соответствии с составом синтез-газа на рис. 2. При оптимальных рабочих условиях максимальное соотношение H_2/CO не превышает 0.75, из чего следует, что добавление водяного пара может способствовать большему производству водорода [2].

В данной работе исследовали влияние разбавления паром на содержание H_2 и CO, температуру газификации, ВТС и ЭХГ при кислородной и воздушной газификации. Все расчеты проводились при следующих параметрах: соотношения O_2/T и Воздух/Т варьировались в пределах 0.8–1.6 и 3.0–9.0 соответственно, соотношение Пар/Т составляло 1.0–3.0, рабочее давление газификации составляляло 5 бар.

На рис. 8 показано распределение температуры газификации в зависимости от соотношения Пар/Т для газификации кислородом и воздухом. Видно, что использование водяного пара в качестве газифицирующего агента приводит к снижению температуры газификации. При увеличении Пар/Т температура практически не изменяется при более низких значениях O_2/T и Воздух/Т, однако резко снижается при более высоких значениях этих отношений, что можно объяснить изменением химической активности гомогенных и гетерогенных реакций [18].

На рис. 9 представлена зависимость содержания Н₂ и СО от количества использованного пара в качестве дополнительного газифицирующего агента

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

при кислородной и воздушной газификации в сухих условиях. При постоянных значениях O_2/T и Воздух/Т увеличение содержания пара приводит к увеличению доли H_2 и максимум достигается при оптимальных условиях газификации. Сравнение данных рис. 2 и 9 демонстрирует, что разбавление водяным паром играет важную роль в образовании H_2 . Например, при оптимальных условиях (соотношениях Пар/T = 3, $O_2/T = 1.17$ и Воздух/T = 5.5) доля H_2 увеличивается на 33% и 61% при кислородной и воздушной газификации, соответственно. Кроме того, при постоянном значении O_2/T или Воздух/Т увеличение содержания пара приводит к уменьшению доли CO, что более значительно, чем при снижении значений O_2/T или Воздух/Т.

На рис. 10 представлено влияние разбавления паром на H₂+CO и H₂/CO при кислородной и воздушной газификации. Показано, что для кислородной газификации увеличение содержания пара



Рис. 7. Зависимость H₂/CO от соотношения компонентов для кислородной и воздушной газификации.



Рис. 8. Зависимость температуры кислородной и воздушной газификации от соотношения Пар/Т: (а) – в случае кислорода; (б) – в случае воздуха.

приводит к уменьшению доли H_2+CO , тогда как при воздушной газификации доля H_2+CO остается постоянной за исключением диапазона Пар/Т = = 4.0–6.0, в котором доля H_2+CO немного снижается. Кроме того, при увеличении Пар/Т значение H_2/CO превышает единицу. При этом более высокие значения H_2/CO достигаются при меньших значениях O_2/T и Воздух/Т и больших Пар/Т. На рис. 11 представлено влияние разбавления паром на ВТС и ЭХГ при кислородной и воздушной газификации. Показано, что при воздушной газификации разбавление паром не оказывает значительного влияния на ВТС и ЭХГ. Кроме того, максимальная ЭХГ достигается при наименьшем отношении O_2/T и Воздух/Т во всем диапазоне Пар/Т.



Рис. 9. Зависимость распределения H₂ и CO при кислородной и воздушной газификации от соотношения Пар/Т: (а) – газификация кислородом; (б) – газификация воздухом; (в) – смесь кислород–CO; (г) – смесь воздух–CO.



Рис. 10. Зависимость распределения H_2 +CO и H_2 /CO при кислородной и воздушной газификации от соотношения Пар/Т: (а) – в случае кислород– H_2 +CO; (б) – в случае воздух– H_2 +CO; (в) – в случае кислород– H_2 /CO; (г) – в случае воздух– H_2 /CO.



Рис. 11. Влияние соотношения Пар/Т на ВТС и ЭХГ при кислородной и воздушной газификации: (a) – кислород–ВТС; (б) – воздух–ВТС; (в) – кислород–ЭХГ; (г) – воздух–ЭХГ.



Рис. 12. Моделирование газификации мазута при использовании кислородно-паровой и воздушно-паровой смесей, Пар/T = 2.2 и CK = 0.375.

Практические выводы. Несмотря на то, что использование водяного пара приводит к снижению температуры газификации, моделирование и экспериментальные исследования газификации мазута показывают, что для полной газификации требуется минимальная температура газификации – почти 1100 К [14, 19]. Кроме того, при определенном значении Пар/Т соотношение Н₂/СО превышает единицу. По этим двум причинам, на основании данных рис. 8 и 10 определены пределы соотношений О₂/Т, Воздух/Т и Пар/Т. Следовательно, массовые расходы газифицирующих агентов кислород-пар и воздух-пар могут определяться путем моделирования газификации мазута. Оптимальные диапазоны агентов кислород-пар и воздух-пар для газификации мазута (10 кг/ч) приведены в табл. 5.

На рис. 12 представлены результаты моделирования газификации мазута при следующих условиях: Пар/T = 2.2 и CK = 0.375. При сравнении данных рис. 5 и 12 видно, что при использовании двух-компонентных агентов увеличивается содержание водорода и соотношение H_2 /CO при аналогичных значениях CK и Пар/T. Однако использование пара в газификации не оказывает благоприятного вли-



Рис. 13. Изменение эксергетического КПД и эксергии синтез-газа в зависимости от соотношения компонентов для кислородной и воздушной газификации.

яния на H₂+CO, ВТС и ЭХГ. Таким образом, воздушно-паровая и кислородно-паровая газификация более эффективны для получения синтез-газа для химического производства, например, чистого водорода, метанола, этанола и т.д.

Эксергетический анализ. На рис. 13 представлено изменение эксергетического КПД и эксергии синтез-газа в зависимости от СК для кислородной и воздушной газификации. Установлено, что увеличение соотношения компонентов приводит к снижению эксергии синтез-газа. Видно, что эксергетический КПД резко снижается при воздушной газификации и практически не изменяется в случае кислородной газификации. При оптимальных условиях эксергетический КПД достигает 75 и 55% для кислородной и воздушной газификации, соответственно.

На рис. 14 видно, что разбавление паром не оказывает значительного влияния на эксергетический КПД для кислородной и воздушной газификации.

Таким образом, для оценки эффективности процесса газификации мазутного сырья было проведено комплексное исследование. Расчет термо-

Таблица 5. Оптимальные условия газификации мазута для различных двухкомпонентных агентов

Оптима	альные условия		
	Мазут, кг/ч	О ₂ /Воздух, кг/ч	Пар, кг/ч
Кислородно-паровая газификация (1.1 < O ₂ /T < 1.5 – 1.2 < Пар/T < 3.0)	10	11–15	10–30
Воздушно-паровая газификация (5.0 < Воздух/Т < 8.0 – 1.0 < Пар/Т < 3.0)	10	50-80	10–30



Рис. 14. Влияние соотношения Пар/Т на эксергетический КПД для кислородной и воздушной газификации: (а) – кислород, (б) – воздух.

динамически равновесных состояний проводили методом минимизации свободной энергии Гиббса. Исследовано влияние природы газифицирующего агента (кислород, воздух и пар) и давления газификатора на рабочие параметры для различных условий эксплуатации. Установлено, что давление не оказывает существенного влияния на основные показатели газификации. В определенном диапазоне воздушно-паровая и кислородно-паровая газификация эффективны для получения водорода. Более высокие значения H₂/CO были получены при более низких значениях О2/Т и Воздух/Т и более высоких Пар/Т. Кроме того, при постоянном соотношении Воздух/Т или О2/Т в оптимальных условиях использование пара в качестве второго агента газификации приводит к снижению температуры газификации и не оказывает значительного влияния на ВТС, ЭХГ и эксергетический КПД.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Hamidreza Farshi Fasih, ORCID – 0000-0001-6687-2512

Hojat Ghassemi, ORCID -0000-0002-1985-6760

Hassan Karimi MazraeShahi, ORCID –0000-0002-3164-4824

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Goldsworthy L. Computational fluid dynamics modelling of residual fuel oil combustion in the context of marine diesel engines // Int. J. Engine Res. 2006. V. 7. P. 181–199. https://doi.org/10.1243/146808705X30620
- Ancheyta J. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum, chemical industries. Ed. J.G. Speight. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013.
- Park S., Lee J., Seo H., Kim G., Kim K.T. Experimental Investigations of the effect of coal type and coal burner with different oxygen supply angles on gasification characteristics // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. P. 1374–1379. https://doi.org/10.1016/j. fuproc.2011.02.020
- Lee H., Choi S., Paek M. A simple process modelling for a dry-feeding entrained bed coal gasifier // Proc. Inst. Mech. Eng., Part A: J. Power Energy. 2011. V. 225. P. 74–84. https://doi.org/10.1177/2041296710394249
- 5. Higman C., Burgt M.M.V.D. Gasification. Elsevier, 2008.
- Vaezi M., Passandideh-Fard M., Moghiman M., Charmchi M. Gasification of heavy fuel oils: A thermochemical equilibrium approach // Fuel. 2011. V. 90. P. 878–885. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.011
- National Iranian Oil Refining and Distribution Company. Statics of petroleum products consumption. Tehran, Iran, 2015.
- Maki T., Miura K. A Simulation model for the pyrolysis of orimulsion // Energy Fuels. 1997. V. 11. P. 819–824. https://doi.org/10.1021/ef9601834
- Li X.T., Grace J.R., Lim C.J., Watkinson A.P., Chen H.P., Kim J.R. Biomass gasification in a circulating fluidized bed // Biomass and Bioenergy. 2004. V. 26. P. 171–193. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00084-9
- 10. *Bejan A., Tsatsaronis G., Moran M.* Thermal design and optimaization. John Wiley & Sons, Inc., 1996.

- Ashizawa M., Saburo H., Kazuhiro K., Jun I. Gasification characteristics of extra-heavy oil in a research-scale gasifier // Energy. 2005. V. 30. P. 2194–2205. https://doi. org/10.1016/j.energy.2004.08.023
- Xiangdong K., Weimin Z., Wenli D., Feng Q. Three stage equilibrium model for coal gasification in entrained flow gasifiers based on aspen plus // Chin. J. Chem. Eng. 2013. V. 21. P. 79–84. https://doi.org/10.1016/S1004-9541(13)60444-9
- Arabkhalaj A., Ghassemi H., Shahsavan-Markadeh R. Thermodynamic evaluation of integrated gasification combined cycle: Comparison between high-ash and lowash coals // Int. J. Energy Res. 2016. V. 40. P. 1638–1651. https://doi.org/10.1002/er.3541
- Choi Y.C., Lee J.G., Yoon S.J., Park M.H. Experimental and theoretical study on the characteristics of vacuum residue gasificationin an entrained-flow gasifier // Korean J. Chem. Eng. 2007. V. 24. № 1. P. 60–66. https://doi. org/10.1007/s11814-007-5010-7
- 15. *Khaleghi M.S.B., Shahsavan-Markadeh R., Ghassem H.* Thermodynamic evaluation of mazut gasification for

using in power generation // Pet. Sci. Technol. 2016. V. 34. № 6. P. 531–538. https://doi.org/10.1080/109164 66.2016.1149491

- 16. *Atkins P., Paula J.* Atkins' Physical Chemistry. 8th Edition, W.H. Freeman and Company, 2006.
- 17. *Speight J.G.* Gasification of unconventional feedstocks. Elsevier Inc., Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier, 2014.
- Detournay M., Hemati M., Andreux R. Biomass steam gasification in fluidized bed of inert or catalytic particles: Comparison between experimental results and thermodynamic equilibrium predictions // Powder Technol. 2011. V. 208. P. 558–567. https://doi.org/10.1016/j. powtec.2010.08.059
- Salgansky E.A., Glazov S.V., Kislov V.M., Salganskaya M.V., TsvetkovaYu.Yu. Processing of heavy petroleum residues by filtration combustion // Petrol. Chemistry. 2019.
 V. 59. P. 471–476. https://doi.org/10.1134/ S0965544119040145

194

УДК 665.642.6+544.478+546.11+669.287

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА И ДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГИДРОКРЕКИНГ НЕФТИ, ДЕАСФАЛЬТИРОВАННОЙ ФРАКЦИЕЙ С₅

© 2021 r. Ngoc Thuy Nguyen^{1,2}, Ki Hyuk Kang¹, Pill Won Seo¹, Narae Kang¹, Duy Van Pham¹, Gyoo Tae Kim¹, Sunyoung Park^{1,*}

 ¹ Center for Convergent Chemical Process, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), Daejeon 34114, Republic of Korea
 ² National Key Laboratory for Petrochemical and Refining Technology, Vietnam Institute of Industrial Chemistry (VIIC), No.2 Pham Ngu Lao, HoanKiem, Ha Noi, Viet Nam *E-mail: spark517@krict.re.kr

> Поступила в редакцию 21 мая 2020 г. После доработки 14 июля 2020 г. Принята к публикации 5 ноября 2020 г.

Термический крекинг C_5 -деасфальтированной нефти (C_5 -ДАН) проводили в реакторе периодического действия при температуре 410°С в отсутствие и при наличии газообразного H_2 и катализаторов. Во время термического крекинга C_5 -ДАН образовался кокс, хотя в исходной реакционной смеси не содержалось асфальтенов. Присутствие H_2 в термическом процессе мешает образованию асфальтенов и снижает выход кокса. Наличие дисперсного катализатора приводит к ингибированию превращений смол в более тяжелые фракции и способствует незначительному выходу асфальтенов (менее 1 мас. %) без образования кокса даже в условиях высокой конверсии. Основная функция катализатора заключается в облегчении реакций гидрирования и стабилизации свободных радикалов, что в результате ингибирования образования кокса приводит к получению жидких продуктов. Следовательно, качество продукта, с точки зрения соотношения водорода к углероду и содержания микроуглеродистого остатка и серы, в результате каталитического гидрокрекинга повысилось.

Ключевые слова: C₅-деасфальтированная нефть, гидрокрекинг, дисперсный катализатор, молибденсодержащий прекурсор, MoS₂, кокс

DOI: 10.31857/S0028242121020076

Исследования и разработки в области переработки тяжелой нефти в последнее время привлекают значительное внимание, поскольку спрос на высококачественное жидкое топливо вырос и в то же время увеличился объем некачественной сырой нефти [1-5]. Среди компонентов тяжелого нефтяного сырья гудрон, образующийся в нижней части вакуумной ректификационной колонны в процессе нефтепереработки, содержит относительно большую долю асфальтенов, серы, азота и металлов (никель и ванадий) [6-7]. Асфальтены, самая тяжелая и самая полярная фракция тяжелых нефтей, ограничивают процесс переработки тяжелой нефти вследствие образования отложений, приводящих к агрегации и деактивации катализатора [8-14], что негативно сказывается на стоимости процесса [15].

В [7] сообщается, что качество сырья снижается с увеличением содержания асфальтенов. Так, при

проведении гидрокрекинга реакционных смесей с высоким содержанием асфальтенов, выход кокса значительно увеличивается одновременно со снижением выхода жидкого продукта. В то же время исходные реакционные смеси с низким содержанием асфальтенов показывают более высокую способность к гидрокрекингу (увеличение градусов API) и удалению примесей (серы и металла), чем реакционные смеси с высоким содержанием асфальтенов [16]. Кроме того, выделенные асфальтены были подвергнуты термической обработке для выяснения поведения молекул асфальтенов [17-21]. Асфальтены легко превращались в кокс вследствие деалкилирования алифатических цепей при термолизе, что привело к полному расходованию водорода и обогащению углерода. Таким образом, удаление асфальтенов из тяжелого нефтяного сырья – эффективное решение части проблем, связанных с процессом переработки тяжелой нефти и повышением качества жидких продуктов.

Процесс деасфальтазации нефти растворителем облегчает ее дальнейшее извлечение из гудрона благодаря удалению асфальтенов и тяжелых смол (нерастворимых в растворителях для деасфальтизации), что приводит к удалению металлов и серы из исходного сырья, содержащего асфальтены. В [16, 22-24] сообщается, что гидрокрекинг ДАН обычно выполняется с использованием гетерогенных катализаторов, таких как Со-Мо-Ni/Al₂O₃. ДАН проявила более высокую активность при гидрокрекинге, чем гудрон, но кокс по-прежнему образовывался из смол и ароматического сырья во время ее гидрокрекинга в присутствии катализатора Ni-Mo/Al₂O₃ [23]. Кроме того, продукты, полученные в результате гидрокрекинга ДАН в присутствии катализаторов NiMoS/Al₂O₃ и NiMoS-TiO₂-USY, были дистиллированы на пять фракций (бензин, керосин, газойль, вакуумный газойль и смолы) и охарактеризованы методом газовой хроматографии с атомно-эмиссионной спектроскопией, чтобы оценить эффективность гидрокрекинга, определив распределение в продуктах атомов C, S и N [24].

В предыдущих исследованиях эффективность гидрокрекинга ДАН оценивали, исходя из изменения перегнанных фракций в жидких продуктах; однако это изменение не указывает на изменение химической структуры продуктов или роли катализаторов и H₂. Кроме того, хотя гидрокрекинг ДАН на коммерческих гетерогенных катализаторах протекал легче, чем гидрокрекинг гудрона, благодаря удалению асфальтенов, кокс, тем не менее, образовывался во время процесса гидрокрекинга ДАН на дезактивированном катализаторе. В данном исследовании для изучения и контроля образования кокса при гидрокрекинге реакционной смеси, не содержащей асфальтенов, использовали дисперсный прекурсор – октаноат молибдена.

В данной работе проведен термический крекинг и некаталитический гидрокрекинг C_5 -ДАН для выяснения воздействия H_2 по сравнению с N_2 . Тенденция к агрегации смол в ДАН после некаталитического гидрокрекинга была исследована методом рентгеноструктурного анализа (РСА) асфальтенов и кокса. Каталитический гидрокрекинг C_5 -ДАН также проводили в полупериодическом реакторе для определения роли прекурсора – октаноата молибдена. Каталитический гидрокрекинг сравнили с некаталитическим с точки зрения активности в процессе гидрокрекинга, качества продуктов и распределения предельных углеводородов, ароматических нефтепродуктов, смол и асфальтенов (SARA). SARA-анализ указывает на изменение химической структуры продуктов, полученных в результате некаталитического и каталитического гидрокрекингов, что способствует глубокому пониманию роли катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Разделение реакционной смеси С5-ДАН и продуктов реакции. Фракцию С5-ДАН отделили от гудрона, предоставленного корпорацией Hyundai Oilbank Corporation (Корея), применив метод экстракции растворителем н-пентаном, и использовали ее в качестве исходной реакционной смеси. Схема метода разделения показана на рис. 1. Методы разделения С5-ДАН были такими же, как и методы, упомянутые в нашем предыдущем исследовании [6]. Свойства С₅-ДАН и гудрона приведены в табл. 1. Гудрон продемонстрировал высокую концентрацию асфальтенов (25 мас. %). Методом экстракции растворителем из гудрона было удалено 90.3% асфальтенов; получена высококачественная С₅-ДАН с низким содержанием асфальтенов (2.4 мас. %). Это указывает на то, что метод экстракции растворителем эффективно уменьшает количество микроуглеродистого остатка, N, S и металлов.

Эксперименты по крекингу. Термический и некаталитический гидрокрекинг C_5 -ДАН производили в реакторе периодического типа компании Рагг объемом 100 мл в присутствии газов N₂ и H₂. В реактор было добавлено в общей сложности 20 г C₅-ДАН, газ подавали при давлении 80 бар и температуре 80°C. Температуру повышали с 80°C до желаемой температуры реакции 410°C. Реакцию проводили в течение 0.5–12 ч при интенсивном перемешивании (1500 об./мин). Детальная процедура проведения реакции была аналогична методу, упомянутому в нашем предыдущем исследовании [7].

Каталитический гидрокрекинг C₅-ДАН проводили в полупериодическом реакторе при давлении H₂ 110 бар и концентрации молибдена 1000 ppm

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА И ДИСПЕРСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ



Рис. 1. Процедура отделения кокса, асфальтенов и ДАН от продуктов реакции.

при использовании в качестве прекурсора октаноата молибдена (15.4 мас. % молибдена; приобретено у Shepherd) при 410°С. Если в периодическом реакторе давление не было постоянным, а уменьшалось из-за потребления H₂ или увеличивалось из-за газообразования, то в полупериодическом реакторе, напротив, давление реакции поддерживалось постоянным за счет непрерывного добавления Н2

```
Таблица 1. Свойства гудрона и сырья С<sub>5</sub>-ДАН
```

Свойства	Гудрон	С ₅ -ДАН					
Содержание элементов							
H/C	1.45	1.61					
N, мас. %	0.5	0.3					
S, мас. %	5.9	4.3					
Ni, wppm	72.3	11.1					
V, wppm	309.1	50.6					
Микроуглеродистый остаток, мас. %	23.3	11.1					
С ₅ -асфальтены, мас. %	25.0	0					
Фракция имит	ированной дистилляции (мас. %)						
Вакуумный газойль (343–524°С)	21.5	22.6					
Остаток (524°С – температура выкипания)	78.5	77.4					
SARA	-распределение, мас. %						
Насыщенные углеводороды	5.0	10.3					
Ароматические нефтепродукты	51.8	68.4					
Смолы	18.4	19.0					
Асфальтены	24.8	2.4					

197

через регулятор массового расхода. Давление реакции было зафиксировано на уровне 110 бар с помощью регулятора TESCOM. Объем H₂, добавленный во время реакции, регистрировали для расчета расхода H₂.

Характеризация. Для точного исследования катализатор, диспергированный в жидком продукте, адсорбировали и концентрировали на активированном угле. После каталитического гидрокрекинга С₅-ДАН в толуол добавляли смесь жидких продуктов (включая частицы молибдена) и активированного угля (Sigma-Aldrich), затем перемешивали при 300°С в атмосфере N₂ в течение 1 ч в закрытом объеме. Твердое вещество отделяли от жидкости вакуумной фильтрацией и высушивали при температуре 110°С в течение ночи. Активированный уголь с адсорбированными катализаторами изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, ТЕМ; микроскоп Talos F200S) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС, XPS; спектрометр Kratos AXIS NOVA с излучением AlK_a) для определения морфологии активных частиц молибдена после реакции гидрокрекинга. Были записаны РФС-спектры молибдена 3d, энергия связи соответствовала энергии пика С 1s (284.8 B).

Легкие углеводороды и оставшийся после реакции Н₂ были проанализированы на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности. Содержание микроуглеродистого остатка измеряли с помощью тестера MCRT-160 в соответствии со стандартом ASTM D 4530-03. Содержание насыщенных углеводородов, ароматических нефтепродуктов, смол и асфальтенов ДАН было определено при помощи прибора SARA (IATROSCAN МК-6s) с колонкой Chromarod-S5. Для определения кривых дистилляции жидких продуктов была проведена имитированная дистилляция (SIMDIS) GC с использованием прибора Agilent GC 7890 согласно стандарту ASTM 7169. Для определения содержания C, H, N и S, а также Ni и V в образцах проведены элементный анализ (анализатор Thermo Scientific Flash EA-2000 Organic Elemental Analyzer) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (прибор ICP-AES; Thermo Scientific Flash iCap 7400 Duo). На спектрометре Bruker Avance 500 была сняты спектры ¹³С ЯMР.

ДАН растворяли в растворителе: дейтерохлороформ CdCl₃ (99.8%, Sigma-Aldrich без тетраметилсилана) с добавлением 0.1 М ацетилацетоната хрома(III) (Cr (acac)₃, Sigma-Aldrich) в качестве релаксационного агента [25].

Рентегеноструктурный анализ (РСА) асфальтенов и кокса, образовавшихся в результате реакции, был проведен в дифрактометре высокой мощности Rigaku Ultima IV. Дифрактограммы ($2\theta = 6^{\circ} - 80^{\circ}$) регистрировали при комнатной температуре с использованием излучения CuK_a ($\lambda = 1.5418$ Å) 40 кВ и 40 мА при скорости сканирования 1 мин⁻¹ с размером шага 0.02° (20). Рентгенограммы были сглажены и развернуты в области 20 = 8°-35° при помощи программного обеспечения Peak Fit версии 4.12 компании Systat Software, Inc (США). Макроструктурные параметры асфальтенов и кокса, такие как содержание ароматических углеводородов (f_{a-XRD}) , расстояние между соседними ароматическими π -системами ($d_{\rm m}$), средняя высота соединенных ароматических л-систем, перпендикулярных плоскости π-системы (L_c) и количество ароматических π -систем в комплексном кластере (M) были рассчитаны с использованием уравнений (1)-(4), которые применялись в предыдущих исследованиях [6, 26-28].

$$f_{\rm a-XRD} = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_{\gamma}},\tag{1}$$

$$d_{\rm m} = \frac{\lambda}{2\sin\theta},\tag{2}$$

$$L_{\rm c} = \frac{\lambda}{\omega \cos \theta},\tag{3}$$

$$M = \frac{L_{\rm c}}{d_{\rm m}} + 1. \tag{4}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнительная активность термического крекинга и некаталитического гидрокрекинга C_5 -ДАН. Проведен ряд экспериментов по термическому крекингу и некаталитическому гидрокрекингу C_5 -ДАН в зависимости от времени реакции с целью выяснения влияния H_2 на термический крекинг C_5 -ДАН. Жидкая фракция была самым важным и ценным продуктом в процессе переработки нефти, количество которого уменьшалось по мере прохождения реакции в результате коксообразова-
Резиция	Ten	лицеси	чй кре	WHILL	Нен	каталит	гическ	ий	Каталитический			
1 сакция	терм	AMACCK	ии крс	липі	Г	идрокр	эекинг		гидрокрекинг			
Время реакции, ч	1	1.5	2	4	1	2	4	8	1	4	8	12
Выход жидкого продукта, мас. % ^а	95.1	91.6	88.3	79.9	95.1	91.5	84.7	81.9	98.7	94.8	91.8	91.3
Глубокая переработка остатков, %	61.6	70.4	75.4	83.4	61.0	75.2	82.5	86.2	34.8	72.0	82.5	87.5
Потребление H ₂ на 1 г исходной	0	0	0	0	0.36	0.55	0.70	1.98	0.85	2.95	4.81	6.48
реакционной смеси, мас. %												
Фракции жидкого продукта, мас. %												
Бензин, начальная точка кипения 177°С	8.0	9.9	11.1	16.6	10.3	14.4	19.1	24.1	4.7	10.9	18.4	16.6
Средний дистиллят, 177-343°С	20.7	24.9	26.5	28.4	19.1	25.7	27.5	27.8	8.5	23.2	30.5	34.1
Вакуумный газойль, 343-524°С	36.6	33.9	31.7	22.0	35.5	32.3	24.6	19.3	35.0	39.1	33.6	30.9
Остаток. 524°С – температура выкипания	29.8	22.9	19.1	12.9	30.2	19.2	13.5	10.7	50.4	21.7	9.4	9.7
	SARA	-фрак	ции в	ДАН, м	1ac. %	5						
Насыщенные углеводороды	нет	нет	нет	Нет	14.5	15.5	10.6	8.3	15.6	29.8	28.6	26.9
Ароматические нефтепродукты	нет	нет	нет	Нет	57.9	54.9	54.1	54.6	75.8	58.4	57.0	57.9
Смолы		нет	нет	Нет	18.3	14.2	10.4	9.4	7.3	6.3	4.4	4.1
Асфальтены	нет	нет	нет	Нет	1.0	2.0	1.9	1.4	0	0	1.4	1.8

Таблица 2. Экспериментальные данные, полученные при термическом крекинге, некаталитическом и каталитического гидрокрекингах исходного сырья C₅-ДАН при температуре 410°C

^а Выход жидкого продукта, мас. % = 100-выход кокса-выход газа.

^б Нет = не указывается

ния и при переходе к газовой фазе. Для определения степени перегонки жидкие продукты были разделены на четыре фракции с различными интервалами температуры кипения: бензин (начальная точка кипения 177°С), средний дистиллят (177–343°С), вакуумный газойль (343–524°С) и твердый остаток (524°С – температура выкипания).

В табл. 2 приводится информация о выходе жидкого продукта, глубокой переработке остатков, потреблении H₂, имитированной дистилляции и SARA-анализе фракций жидких продуктов, полученных в результате термического крекинга, некаталитического и каталитического гидрокрекинга С₅-ДАН в зависимости от времени реакции. Глубокая переработка остатков и распределение жидких фракций, полученных в результате термического крекинга, были аналогичны тем, которые были получены при некаталитическом гидрокрекинге при таком же времени реакции. Из табл. 2 видно, что степень переработки остатков постоянно увеличивалась по мере увеличения времени реакции. Было также отмечено, что количество легких фракций, таких как бензин и средний дистиллят, увеличивается, в то время как количество вакуумного газойля уменьшается с увеличением переработки остатков. Это указывает на то, что крекинг тяжелых нефтей

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

на легкие фракции происходит за счет тепловой энергии, в то время как выход жидкого продукта, полученного в результате термического крекинга, был несколько ниже, чем результат некаталитического гидрокрекинга при тех же условиях конверсии.

На рис. 2 показано распределение газа, деасфальтированной нефти, асфальтенов и кокса, полученных в результате термического крекинга, некаталитического и каталитического гидрокрекинга С₅-ДАН. Было отмечено, что кокс образовывался при термическом крекинге С5-ДАН, хотя в исходной реакционной смеси не содержалось асфальтенов. Как показано на рис. 2, при термическом крекинге выход кокса выше, чем при реакции некаталитического гидрокрекинга. Выход асфальтенов быстро увеличивается на начальном этапе реакции как при термическом крекинге, так и при некаталитическом гидрокрекинге, а затем незначительно снижается за счет образования кокса из асфальтенов. При термическом крекинге выход асфальтенов увеличивался более резко, чем при некаталитическом гидрокрекинге, и снижался через 2 ч. Хорошо известно, что гидрокрекинг в суспензионной фазе протекает через свободнорадикальный термолиз [29, 30], что способствует конденсации полиаро-



Рис. 2. Выходы газа, C_5 -ДАН, асфальтенов и кокса, полученные при (1) термическом крекинге, (2) некаталитическом и (3) каталитическом гидрокрекингах исходной реакционной смеси C_5 -ДАН. Условия реакции: $T = 410^{\circ}$ С, P = 80 бар при 80° С для термического крекинга и некаталитического гидрокрекинга и 110 бар при концентрации молибдена из октаноата молибдена 1000 ррт для каталитического гидрокрекинга.

матических соединений, а также β -отщеплению алкильных заместителей. При каталитическом гидрокрекинге ионы S, расположенные в углах и на ребрах кристаллической решетки в MoS₂, могут легко заменяться H₂, что приводит к образованию атомного водорода, в результате чего подавляется радикальная полимеризация [31, 32]. Также сообщалось, что свободные радикалы углеводородов рекомбинируют с участием молекул H₂ [30]. Хотя скорость переноса водорода при некаталитическом гидрокрекинге была меньше, чем при каталитическом, некаталитический гидрокрекинг показал несколько лучшие результаты реакции с более низким выходом кокса, чем реакция термического крекинга, поскольку H_2 привел к реакции гидрирования и стабилизировал свободные радикалы во время реакции термического крекинга. Было также отмечено, что потребление H_2 на 1 г исходного сырья увеличивалось по мере увеличения времени реакции с 1 до 8 ч (табл. 2).

Агрегация смол в С₅-ДАН при некаталитическом гидрокрекинге. Показано, что в процессе гидрокрекинга растворимость асфальтенов снижается из-за увеличения содержания ароматических углеводородов, образующихся за счет разрыва алифатических цепей молекул асфальтенов, что приводит к агрегации и осаждению асфальтенов в кокс [6, 15, 33–35]. В смолах меньше полярных молекул и они меньшего размера, чем асфальтены, но их молекулярные структуры схожи [36]. Поэтому предполагалось, что образование асфальтенов и кокса из С₅-ДАН можно отнести к агрегации смол в исходном сырье при реакциях некаталитического гидрокрекинга.

После завершения реакций ДАН отделили от общего жидкого продукта путем удаления асфальтенов и кокса. Изменения SARA-фракций в C_5 -ДАН, полученных в результате некаталитического гидрокрекинга, также видны в табл. 2. Во время реакций количество предельных углеводородов несколько уменьшилось за счет образования газовых продуктов крекинга, в то время как количество ароматических нефтепродуктов стало почти постоянным. Было также отмечено, что количество смол уменьшается как в результате превращения в легкие фракции, так и вследствие агрегации, при которой образуются асфальтены (см. рис. 2).

Агрегация в более тяжелые фракции также определялась методом PCA асфальтенов и кокса. На дифрактограммах при температуре около 20 и 25°С появились два значительных пика. Известно, что γ -диапазон при температуре около 20°С включает информацию об алифатических частях, а полоса (002) с пиком около 25°С указывает на соединение ароматических π -систем [6, 23, 24, 26]. Тенденция асфальтенов к агрегации при некаталитическом гидрокрекинге С₅-ДАН показана на рис. 3, на котором изображены дифрактограммы и

Продукт		Асфал	іьтены		Кс	кс	Опродология
Время реакции, ч	1	2	4	8	4	8	Определения
$f_{\text{A-XRD}}, \%$	17.9	20.9	21.6	29.7	36.6	43.2	Ароматичность асфальтенов в кластере
d_{m} , Å	3.5	3.6	3.6	3.5	3.5	3.5	Расстояние между ароматическими π-системами
L _c , Å	15.4	15.5	16.2	15.9	20.2	21.6	Средняя высота упаковки ароматических <i>п</i> -систем
M	5.3	5.4	5.6	5.5	6.8	7.2	Количество ароматических <i>п</i> -систем в кластере

Таблица 3. Параметры кристалличности, полученные на основе дифрактограмм асфальтенов и кокса после некаталитического гидрокрекинга исходного сырья C₅-ДАН при температуре 410°C

пики асфальтенов, полученные в результате реакции за 1-8 ч.

Было отмечено, что интенсивность полосы (002) увеличивается по мере увеличения времени реакции. Это означает, что агрегация асфальтенов произошла во время реакций некаталитического гидрокрекинга, как уже было показано в нашем предыдущем исследовании [6]. Агрегация асфальтенов произошла из-за уменьшения стерического эффекта молекул асфальтенов, вызванного разрывом алкильных боковых цепей [6, 5, 33-35]. Параметры кристалличности асфальтенов и кокса, полученных в результате некаталитического гидрокрекинга С5-ДАН, обобщены в табл. 3. Ароматичность асфальтенов (f_{a-XRD}) значительно возрастала по мере увеличения времени реакции из-за деалкилирования боковых цепей. Количество ароматических π-систем в соединенных кластерах асфальтенов (М), по-видимому, осталось неизменным, поскольку последние с большим значением М могут быть преобразованы в кокс. Тенденция к агрегации кокса также усилилась по мере увеличения времени реакции; она была значительно выше, чем у асфальтенов, образующихся в тех же условиях реакции. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что кокс образовывался при некаталитическом гидрокрекинге С5-ДАН из-за преобразования смол в асфальтены с последующим преобразованием асфальтенов в кокс в результате агрегации полиароматических колец, хотя в исходном сырье С₅-ДАН не было асфальтенов.

Роль дисперсного катализатора в каталитическом гидрокрекинге C₅-ДАН. Каталитический гидрокрекинг C₅-ДАН производился в присутствии молибдена (1000 ppm), чтобы выяснить влияние катализатора на ход реакции гидрокрекинга исходной реакционной смеси из ДАН. В [37] сообщается, что



Рис. 3. Дифрактограммы и деконволюционные пики асфальтенов и кокса, полученные при некаталитическом гидрокрекинге исходного сырья C₅-ДАН. Условия реакции: $T = 410^{\circ}$ С, P = 80 бар при 80°С.

катализатор на основе молибдена в виде суспензии может улучшить гидрирующую способность в процессе гидрокрекинга гудрона и предотвратить образование кокса путем ингибирования полимеризации тяжелых молекул в кокс. Как было показано в нашем предыдущем исследовании [6], при гидрокрекинге исходной реакционной смеси с высоким содержанием асфальтенов дисперсный катализатор также ингибировал образование кокса. В данной работе в аналогичном эксперименте при применении катализатора выход асфальтенов составлял менее 1 мас. %, даже при условии высокой конверсии кокс не образовался (рис. 2). Это указывает на то, что катализатор ингибировал агрегацию в более тяжелые молекулы, что способствовало значительному увеличению периода индукции кокса по сравнению с некаталитической реакцией гидрокрекинга. При каталитическом гидрокрекинге глубокая переработка мазута проходит менее активно, чем при некаталитическом гидрокрекинге при относительно коротком времени реакции (<1 ч); это означает, что полимеризация в тяжелые молекулы быстро происходила в начале реакции, когда катализатор отсутствовал. Это также может быть связано с быстрым увеличением выхода асфальтенов в начале некаталитической реакции гидрокрекинга. Газообразование при некаталитическом гидрокрекинге С5-ДАН было выше, чем при реакции каталитического гидрокрекинга (рис. 2). Асфальтены были основным источником образования газов при гидрокрекинге нефти Maya, за которыми следовали смолы и вакуумный газойль [38]. В этой же работе сообщается, что катализатор препятствует участию смол и вакуумного газойля в газообразовании. Это хорошо согласовывалось с нашими результатами. Было отмечено, что каталитический гидрокрекинг характеризуется более высоким выходом жидкого продукта и потреблением Н₂ по сравнению с реакцией некаталитического гидрокрекинга (табл. 2). Потребление Н₂ значительно увеличилось с 0.85 до 6.48% по массе по мере увеличения времени реакции. Водород расходуется при рекомбинации свободных радикалов, гидрировании ненасыщенных связей и размыкании колец полиароматических соединений при каталитическом гидрокрекинге [29, 37]. Таким образом, в ДАН в результате каталитического гидрокрекинга было получено меньшее количество смол и большее количество насыщенных углеводородов, чем в результате реакций некаталитического гидрокрекинга (табл. 2). В табл. 2 приводится также краткая информация о фракции жидких продуктов имитированной дистилляции, полученных в результате некаталитического и каталитического гидрокрекинга С₅-ДАН. Было отмечено, что при каталитическом гидрокрекинге выход фракций среднего дистиллята и вакуумного газойля выше, чем при некаталитическом гидрокрекинге, поскольку свободные радикалы, приводящие к термолизу, могут быть стабилизированы водородом. Этой стабилизации свободных радикалов способствовало применение дисперсного катализатора. Также было отмечено, что конверсия остатков и деасфальтированной нефти увеличилась в начале реакции и стала почти постоянной. Сообщается, что скорость конверсии уменьшается по мере увеличения времени реакции в процессе гидрокрекинга тяжелой нефти, так как скорость размыкания полиароматического кольца ниже, чем у реакций диссоциации или деалкилирования [38]. Эти результаты хорошо соответствуют результатам предыдущих исследований.

Активную фазу дисперсного катализатора изучили, исследовав кокс различными методами, такими как рентгенография [29, 39], РФС [7, 29], передающая электронная микроскопия высокого разрешения (HR-TEM) [7, 39-41], спектроскопия тонкой структуры с расширенным рентгеновским поглощением [41]. В данном исследовании, поскольку во время реакций каталитического гидрокрекинга почти не образовался кокс, использовали активированный уголь в качестве адсорбента дисперсного молибденсодержащего катализатора в жидких продуктах, о чем говорится в экспериментальном разделе. На рис. 4 показано изображение спектров молибдена дисперсного катализатора в активированном угле, полученного с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На снимке, полученном при помощи ПЭМ высокого разрешения, показаны кристаллические многослойные пластины МО₂ на активированном угле со средним размером 5.4 нм (рис. 4а). Чтобы выявить основные активные частицы, катализатор, адсорбированный на активированном угле (рис. 4б), исследовали методом трехмерной рентгеновской фотоэлектронной спек-



Рис. 4. (а) ПЭМ-изображения кристаллических многослойных пластин MO_2 на активированном угле; (б) Спектры РФС Мо из дисперсного молибденсодержащего катализатора, адсорбированного на активированном угле (через 1 ч процесса). Условия реакции: $T = 410^{\circ}$ С, P = 110 бар с 1000 ppm Мо из октаноата молибдена.

троскопии. Исследование показало наличие частиц с тремя степенями окисления Мо (Mo^{4+} , $Mo^{5+}u$ Mo^{6+}) и было обнаружено, что Mo^{4+} , соответствующие MoS_2 , являются основными частицами молибдена (85.2 мас. % в общем Мо). Эти результаты свидетельствуют о том, что прекурсор катализатора октаноат молибдена в основном превратился в MoS_2 , который выступал в качестве катализатора при каталитическом гидрокрекинге C₅-ДАН. Сообщалось, что частицы ненанесенного катализатора MoS_2 могут образовываться из прекурсоров катализатора на основе молибдена и источников серы [42]. Нахождение в исходном сырье C₅-ДАН большого количества S (4.3 мас. %) послужило источником получения MoS_2 во время реакции.

Сопоставление качества продуктов, полученных при некаталитическом и каталитическом гидрокрекинге C_5 -ДАН, позволило подтвердить роль катализатора. На рис. 5 показано соотношение H/C и содержание микроуглеродистого остатка в продукте ДАН, полученном в результате этих процессов. При некаталитическом гидрокрекинге соотношение H/C постоянно снижалось, что свидетельствует о том, что в продукте ДАН по мере увеличения времени реакции оставалось больше ароматических соединений. Это говорит о том, что некаталитический гидрокрекинг способствовал деалкилированию алифатических цепей, а не раскрытию кольца полиароматических систем.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

Полиароматические системы, остающиеся в продукте ДАН, по-видимому, вызывают образование агрегаций, что приводит к образованию асфальтенов и кокса во время реакции, как показано на рис. 2. Напротив, соотношение Н/С продукта ДАН,



Рис. 5. Соотношение H/C и содержание микроуглеродистого остатка в продуктах C₅-ДАН, полученных в результате (1) некаталитического и (2) каталитического гидрокрекинга исходного сырья из C₅-ДАН. Условия реакции: $T = 410^{\circ}$ С, P = 80 бар при 80°С для некаталитического гидрокрекинга и 110 бар с 1000 ppm Мо из октаноата молибдена для каталитического гидрокрекинга.



Рис. 6. Содержание S в продуктах C₅-ДАН, полученных в результате (1) некаталитического и (2) каталитического гидрокрекинга исходного сырья C₅-ДАН. Условия реакции: $T = 410^{\circ}$ C, P = 80 бар при 80°C для некаталитического гидрокрекинга и 110 бар с 1000 ppm Мо из октаноата молибдена для каталитического гидрокрекинга.

полученного в результате каталитического гидрокрекинга, несколько уменьшилось, а затем оставалось постоянным во время реакции. Это означает, что катализатор сыграл ключевую роль в обеспечении насыщения и раскрытия кольца полиароматических систем во время реакции, что привело к образованию большего количества ароматических и насыщенных углеводородов (табл. 2). Было отмечено, что содержание микроуглеродистого остатка в продукте ДАН, полученном в результате каталитического гидрокрекинга, значительно снизилось во время реакции. Известно, что микроуглеродистый остаток является решающим фактором, связанным с образованием кокса [23]. Это означает, что из-за катализатора увеличилась конверсия тяжелых фракций в С5-ДАН в более легкие, что привело к уменьшению количества предшественников образования кокса в продукте ДАН. В результате кокс не образовался и образовалось совсем небольшое количество асфальтенов только во время реакции каталитического гидрокрекинга. В отсутствие катализатора содержание микроуглеродистого остатка в продукте ДАН несколько увеличилось и затем поддерживалось во время реакции некаталитического гидрокрекинга, поскольку более тяжелые асфальтены и кокс с высоким содержанием микроуглеродистого остатка уже были отделены от продукта ДАН. Эти результаты свидетельствуют о том, что образование кокса практически не наблюдалось в присутствии дисперсного катализатора даже в исходных реакционных смесях, не содержащих асфальтенов.

Содержание N составляло 0.3 мас. % в исходной реакционной смеси С₅-ДАН. Содержание N в продукте ДАН после каталитического гидрокрекинга составило 0.4 мас. %. Это указывает на то, что катализатор в суспензионной фазе не влияет на удаление N. Это можно объяснить тем, что N обычно находится внутри колец гетероорганических соединений и в основном не удаляется даже после реакции гидрокрекинга [43]. В [44] сообщалось, что для удаления частиц N требуется большее поглощение водорода. В отличие от частиц N, S находится как в алифатических цепях, так и в кольцах, а разложение тяжелой нефти путем удаления S является одной из основных реакций в процессе гидрокрекинга, поскольку связь S-C слабее связи С-С [45]. Сообщалось также, что удаление S (гидрообессеривание) в ДАН проще, чем удаление N (гидродеазотирование) [22]. На рис. 6 показано изменение содержания S в продукте ДАН, полученном в результате некаталитического и каталитического гидрокрекинга С5-ДАН. Содержание S в продукте ДАН снизилось с 4.6 до 3.4 мас. % после некаталитического гидрокрекинга в течение 8 ч, тогда как содержание S в продукте ДАН, полученном в результате каталитического гидрокрекинга, значительно снизилось (до 1.6 мас. % за 8 ч). Эти результаты подкрепляют мнение о том, что катализатор в суспензионной фазе способствовал удалению S из продукта ДАН в результате реакций гидрообессеривания.

Ограничения возможностей катализатора также были исследованы на основе результатов качества продукции. Выход смол и ароматических соединений в продукте ДАН был в основном постоянным после длительного времени реакции (8–12 ч). Кроме того, соотношение Н/С и содержание микроуглеродистого остатка и S в продукте ДАН также оставалось неизменным после длительного времени реакции. На рис. 7 показаны спектры ¹³С ЯМР продукта ДАН, полученного в результате каталитического гидрокрекинга. Наблюдается разница у



Рис. 7. Спектры ¹³С ЯМР продуктов C₅-ДАН, полученных в результате каталитического гидрокрекинга исходного сырья C₅-ДАН. Условия реакции: $T = 410^{\circ}$ С, P = 110 бар с 1000 ppm Мо из октаноата молибдена.

ароматического углерода в диапазоне химических сдвигов 100-150 ррт. Сообщается, что диапазон химического сдвига 118-128.5 ppm можно объяснить присутствием ароматического углерода, несущего водород в тройной мостиковой связи (C_{ar b3}), в то время как ароматический углерод прикрепляется к алкильным боковым цепям без CH₃ (C_{ar alk}), что вызывает химический сдвиг на 128-150 ррт [25, 46]. Очевидно, что ароматический углерод подвергся гидрокрекингу, что привело к исчезновению этих пиков по мере увеличения времени реакции. Пики ароматического углерода уменьшались в первые 4 ч реакции, затем, казалось, оставались неизменными между 8 и 12 ч. Это наблюдение согласуется с другими результатами, как было показано ранее. Это можно объяснить тем, что некоторые тяжелые фракции в С₅-ДАН были преобразованы, но все еще оставались полиароматическими соединениями даже после реакции каталитического гидрокрекинга и потребовалось много времени для

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

преобразования этих тяжелых фракций в более легкие без образования кокса.

Таким образом, активность в процессе гидрокрекинга С₅-ДАН была исследована под давлением в атмосфере N₂ и H₂ в отсутствие и в присутствии прекурсора октаноата молибдена. Термический крекинг показал более высокий выход кокса, чем некаталитический гидрокрекинг. Несмотря на то, что присутствие Н₂ привело к подавлению образования асфальтенов и снижению выхода кокса, кокс все же образовался при отсутствии катализатора. На дифрактограммах видно, что агрегация тяжелых фракций в С5-ДАН вызвала образование асфальтенов и кокса при реакциях некаталитического гидрокрекинга. При применении дисперсного катализатора выход асфальтенов составил менее 1 мас. % и даже при высокой конверсии кокс не образовался. Катализатор способствовал реакциям гидрирования и стабилизации свободных радикалов, что привело к увеличению объема жидких продуктов за счет ингибирования образования кокса. Качество продукта также повысилось в результате каталитического гидрокрекинга с точки зрения соотношения H/C и содержания микроуглеродистого остатка и S. Долгосрочные испытания каталитического гидрокрекинга выявили ограничения каталитического гидрирования полиароматических фракций.

БЛАГОДАРНОСТИ

Эта работа поддержана грантом Национального исследовательского совета по науке и технологиям, предоставленного правительством Кореи (No. CRC-14-1-KRICT).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ngoc Thuy Nguyen, Post-Doctoral Fellow; ORCIDhttps://orcid.org/0000-0001-6741-7933

Ki Hyuk Kang, Senior Researcher; ORCID – https://orcid.org/0000-0003-2638-4658

Pill Won Seo, Researcher; ORCID – https://orcid. org/0000-0003-0688-9907

Narae Kang, Post-Doctoral Fellow; ORCID – https://orcid.org/0000-0003-0021-4538

Duy Van Pham, Ph.D. Student; ORCID – https:// orcid.org/0000-0001-9526-8285

Gyoo Tae Kim, Principal Researcher; ORCID – https://orcid.org/0000-0003-0462-5000

Sunyoung Park, Senior Researcher; ORCID – https://orcid.org/0000-0003-2698-328X

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Castaneda L.C., Munoz J.A.D., Ancheyta J. Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // Catal. Today. 2014. V. 220–222. P. 248–273. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.016
- Zhang S., Liu D., Deng W., Que G. A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology // Energy Fuels. 2007. V. 21. P. 3057–3062. https://doi. org/10.1021/ef700253f

- Nguyen M.T., Nguyen N.T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C.W. A review on the oil-soluble dispersed catalyst for slurry-phase hydrocracking of heavy oil // J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 43. P. 1–12. https://doi. org/10.1016/j.jiec.2016.07.057
- Bellussi G., Rispoli G., Landoni A., Millini R., Molinari D., Mentanari E., Moscotti D., Pollesel P. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives // J. Catal. 2013. V. 308. P. 189–200. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.07.002
- Calderón C.J., Ancheyta J. Modeling of slurry-phase reactors for hydrocracking of Heavy oils // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 2525–2543. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.5b02807
- Nguyen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.-K. Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C₅-isolated asphaltene // Fuel. 2019. V. 235. P. 677– 686. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035
- Nguyen N.T., Park S., Jung J., Cho J., Lee C.W., Park Y.-K. Comparative reactivity between thermal and catalytic hydrocracking of vacuum residue: Effect of asphaltenes // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 61. P. 32–38. https://doi. org/10.1016/j.jiec.2017.11.044
- Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G. Changes in asphaltene properties during hydrotreating of heavy crudes // Energy Fuels. 2003. V. 17. P. 1233–1238. https://doi.org/10.1021/ef030023
- Trejo F., Ancheyta J. Kinetics of asphaltenes conversion during hydrotreating of Maya crude // Catal. Today. 2005. V. 109. P. 99–103. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2005.08.005
- Trejo F., Ancheyta J., Centeno G., Marroquin G. Effect of hydrotreating conditions on Maya asphaltenes composition and structural Parameters // Catal. Today. 2005. V. 109. P. 178–184. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2005.08.013
- Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Speight J.G. Asphaltene characterization as function of time onstream during hydroprocessing of Maya crude // Catal. Today. 2005. V. 109. P. 162–166. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2005.08.004
- Goncalves M.L.A., Ribeiro D.A., Teixeira A.M.R.F., Teixeira M.A.G. Influence of asphaltenes on coke formation during the thermal cracking of different brazilian distillation residues // Fuel. 2007. V. 86. P. 619–623. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.022
- Wang J., Anthony E.J. A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes // Chem. Eng. Sci. 2003.
 V. 58. P. 157-162. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00430-X
- 14. *Rahmani S., Gray M.R.* Dependence of molecular kinetics of asphaltene cracking on chemical composition //

Pet. Sci. Technol. 2007. V. 25. P. 141–152. https://doi. org/10.1080/10916460601054297

- Gawel I., Bociarska D., Biskupski P. Effect of asphalteneson hydroprocessing of heavy oils and residua // Appl. Catal. A: Gen. 2005. V. 295. P. 89–94. https://doi. org/10.1016/j.apcata.2005.08.001
- Sámano V., Guerrero F., Ancheyta J., Trejo F., Díaz J.A.I. A batch reactor study of the effect of deasphalting on hydrotreating of heavy oil // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 264–271. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.09.004
- Akmaz S., Gurkaynak M.A., Yasar M. The effect of temperature on the molecular structure of Raman asphaltenes during pyrolysis // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2012. V. 96. P. 139–145. https://doi.org/10.1016/j. jaap.2012.03.015
- *Zhao Y., Wei F., Yu Y.* Effects of reaction time and temperature on carbonization in asphaltene pyrolysis // J. Petrol. Sci. Eng. 2010. V. 74. P. 20–25. https://doi. org/10.1016/j.petrol.2010.08.002
- Douda J., Alvarez R., Bolanos J.N. Characterization of Maya asphaltene and maltene by means of pyrolysis application // Energy Fuels. 2008. V. 22. P. 2619–2628. https://doi.org/10.1021/ef800024p
- Zhang C., Lee C.W., Keogh R.A., Demirel B., Davis B.H. Thermal and catalytic conversion of asphaltenes // Fuel. 2001. V. 80. P. 1131–1146. https:// doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00178-2
- Yasar M., Trauth D.M., Klein M.Y. Asphaltene and resid pyrolysis. 2. The effect of reaction environment on pathways and selectivities // Energy Fuels. 2001. V. 15. P. 504–509. https://doi.org/10.1021/ef0000577
- Ahmed H.S., El-Kady F.Y. Hydrocracking deasphalted oil from an atmospheric residuum // Energy Sources. A. 2008. V. 30. P. 247–258. 10.1080/00908310600713826
- Prajapati R., Kohli K., Maity S.K., Garg M.O. Coking propensity during hydroprocessing of vacuum residues, deasphalted oils, and asphaltenes // Fuel. 2017. V. 203. P. 514–521. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.126
- 24. Pang W., Lee J.-K., Yoon S.-H., Mochida I., Ida T., Ushio M. Compositional analysis of deasphalted oils from arabian crude and their hydrocracked products // Fuel. Process. Technol. 2010. V. 91. P. 1517–1524. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.031
- 25. Dickinson E.M. Structural comparison of petroleum fractions using proton and ¹³C N.M.R spectroscopy // Fuel. 1980. V. 59. P. 290–294. https://doi. org/10.1016/0016-2361(80)90211-2
- 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. P. 1587–1594. https://doi. org/10.1021/ac60179a039
- 27. Alhumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M. Changes in asphaltene structure

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

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

- Tanaka R., Sato E., Hunt J.E., Winans R.E., Sato S.S., Takanohashi T. Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering // Energy Fuels. 2004. V. 18. P. 1118–1125. https://doi. org/10.1021/ef034082z
- Du H., Li M., Liu D., Ren Y., Duan Y. Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: Effect of dispersed Mo catalyst // Appl. Petrochem. Res. 2015. V. 5. P. 89–98. https://doi.org/10.1007/s13203-014-0092-8
- Kawai H., Kumata F. Free radical behavior in thermal cracking reaction using petroleum heavy oil and model compounds // Catal. Today. 1998. V. 43. P. 281–289. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00157-6
- Breysse M., Furimsky E., Kasztelan S., Lacroix M., Perot G. Hydrogen activation by transition metal sulfides // Catal. Rev. –Sci. Eng. 2002. V. 44. P. 651–735. https:// doi.org/10.1081/CR-120015483
- Sun M., Adjaye J., Nelson A.E. Theoretical investigation of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2004. V. 263. P. 131–143. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.011
- Spiecker P.M., Gawrys K.L., Trail C.B., Kilpatrick P.K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation // Colloids Surf. A. 2003. V. 220. P. 9–27. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00079-7
- Bartholdy J., Andersen S.I. Changes in asphaltene stability during hydrotreating // Energy Fuels. 2000.
 V. 14. P. 52–55. https://doi.org/10.1021/ef9901210
- Bartholdy J., Lauridsen R., Mejlholm M., Andersen S.I. Effect of hydrotreatmenton product sludge stability // Energy Fuels. 2001. V. 15. P. 1059–1062. https://doi. org/10.1021/ef0100808
- Ancheyta J., Trejo F., Rana M.S. Asphaltenes chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. CRC Press -Taylor & Francis Group :New York, 2009.
- Rezaei H., Ardakani S.J., Smith K.J. Comparison of MoS₂ catalysts prepared from Mo-micelle and Mooctoate precursors for hydroconversion of cold lake vacuum residue: Catalyst activity, coke properties and catalyst recycle // Energy Fuels. 2012. V. 26. P. 2768– 2778. https://doi.org/10.1021/ef300034s
- Ortiz-Moreno H., Ramírez J., Sanchez-Minero F., Cuevas R., Ancheyta J. Hydrocracking of Maya crude oil in slurry-phase batch reactor. II. Effect of catalyst load // Fuel. 2014. V. 130. P. 263–272. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2014.03.050
- 39. *Rezaei H., Liu X., Ardakani S.J., Smith K.J., Bricker M.* A study of Cold Lake vacuum residue hydroconversion in batch and semi-batch reactors using unsupported

MoS₂ catalysts // Catal. Today. 2010. V. 150. P. 244–254. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.10.005

- Bellussi G., Rispoli G., Molinari D., Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R., Montanari E. The role of MoS₂ nano-slabs in the protection of solid cracking catalysts for the total conversion of heavy oils to good quality distillates // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 176–182. https://doi.org/10.1039/C2CY20448G
- Kim S.-H., Kim K.-D., Lee Y.-K. Effects of Dispersed MoS₂ Catalysts and Reaction Conditions on Slurry Phase Hydrocracking of Vacuum Residue // J. Catal. 2017. V. 347. P. 127–137. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2016.11.015
- 42. Sánchez J., Moreno A., Mondragon F., Smith K.J. Morphological and structural properties of MoS₂ and MoS₂-amorphous silica-alumina dispersed catalysts for slurry-phase hydroconversion // Energy Fuels.

2018. V. 32. P. 7066–7077. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.8b01081

- Mitra-Kirtley S., Mullins O.C., Elp J.V., George S.J., Chen J., Cramer S.P. Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 252–258. https://doi.org/10.1021/ja00054a036
- Moses P.G. An industrial perspective on the impact of Haldor TopsØe on computational chemistry // J. Catal. 2015. V. 328. P. 19–25. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2014.12.019
- 45. *Yen T.F., Chilingarian G.V.* Asphaltenes and asphalts. Vol. 2. Amsterdam: Elsevier, 2000.
- Alhumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Labadili H.M.S. Characterization of asphaltene derived from residual oils and their thermal decomposition // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 3812–3820. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.6b03433

УДК 544.473; 547.313; 549.67

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2021 г. Н. Г. Григорьева^{1,*}, Д. В. Серебренников¹, С. В. Бубеннов¹, Б. И. Кутепов¹

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Башкортостан, 450075 Россия *E-mail: ngg-ink@mail.ru

> Поступила в редакцию 5 июня 2020 г. После доработки 8 октября 2020 г. Принята к публикации 5 ноября 2020 г.

При изучении олигомеризации изоамиленов в присутствии ряда микропористых цеолитов H–Y, H–MOR, H–Beta H–ZSM-12 и H–ZSM-5 установлено, что конверсия изоамиленов уменьшается в следующем ряду: H–MOR > H–Y > H–Beta-40 >> H–ZSM-12 > H–ZSM-5. Выход олигомеров изоамиленов максимален на цеолитах H–MOR (85.0%), H–Y (80.1%), H-Beta-40 (79.8%). В составе олигомеров изоамиленов на всех цеолитных катализаторах преобладают димеры. Выход тримеров максимален на широкопористых цеолитах H–MOR, H–Y, H–Beta(40). Установлено, что увеличение количества кислотных центров приводит к повышению конверсии мономеров, выход олигомеров и их молекулярной массы. Найдены условия получения димеров и тримеров изопентенов с максимальным выходом.

Ключевые слова: изоамилены, олигомеризация, димеры, тримеры, изомеризация, крекинг, цеолиты

DOI: 10.31857/S0028242121020088

Олигомеризация «легких» алкенов – перспективный путь получения более высокомолекулярных соединений, используемых в качестве компонентов моторных топлив [1]. Наиболее распространенными промышленными катализаторами олигомеризации низших олефинов C_3 – C_4 являются силикафосфатные [2], имеющие, однако, серьезные недостатки: короткий срок службы, сложности при удалении из реактора и утилизации, коррозия оборудования. В более современных процессах олигомеризации низших олефинов используют катализаторы на основе цеолита ZSM-5 (процесс MOGDфирмы MobilOil) [3].

В ряду низших олефинов C_3-C_5 олигомеризация изоамиленов наименее изучена. Большая часть работ по олигомеризации изоамиленов выполнена на катионообменных смолах Amberlyst, Pyrolite, Nafion [3–10]. Авторы более ранних работ [3–7] пытались селективно получить димеры, поскольку: 1) димеры изоамиленов имеют высокое октановое число (исследовательское октановое число ОЧИ = 96, а после гидрирования ОЧИ = 105), представляя собой альтернативу изооктану; 2) димеризация амиленов – способ уменьшить давление насыщенных паров легкой бензиновой фракции, снижая

выбросы C5 в атмосферу, поскольку амилены из-за своей высокой реакционной способности активно участвуют в образовании тропосферного озона [4]. Димеризация изоамиленов в присутствии катионообменных смол проходит в сравнительно мягких условиях (60–100°С, давление в автоклаве до 2 МПа) с образованием преимущественно изодеценов (90% и выше). Установлено, что селективность по изодеценам можно улучшить до 97% добавлением низкомолекулярных спиртов, хотя это и приводит к образованию побочных продуктов этерификации.

Наблюдающийся в последние годы рост спроса на дизельное топливо стимулировал Granollers и соавторов [8] исследовать тримеризацию изоамиленов в присутствии катионообменных смол. Показано, что наиболее активны катализаторы с высокой степенью сшивки полимерного каркаса и высокой кислотностью [10]. Выход тримеров на лучшей среди изученных смол Amberlyst 15 достигает 45–50%.

В связи с известными недостатками катионообменных смол (низкая термостойкость, необратимая деактивация при повышенных температурах и изза наличия примесей в реакционной массе) поиск

Углеводороды	изо-Р	3MB1	н-Р	P1	2MB1	E-P2	Z-P2	2MB2	IP	∑ олефинов
Концентрация, мас. %	1.7	2.9	9.4	0.8	28.0	2.7	1.3	52.4	0.8	88.9
^а Обозначения: изо-Р – изопентан, 3MB1 – 3-метилбут-1-ен, н-Р – н-пентан, Р1 – пент-1-ен, 2MB1 – 2-метилбут-1-ен, Е-Р2 – <i>транс-</i>										

Таблица 1. Состав изоамиленовой фракции^а

пент-2-ен, Z-P2 – *ци*с-пент-2-ен, 2МВ2 – 2-метилбут-2-ен, IP – изопрен.

эффективных гетерогенных катализаторов олигомеризации изоамиленов продолжается.

Работ, посвященных изучению олигомеризации амиленов (или содержащих их фракций) в присутствии цеолитных катализаторов, немного [8, 11–13]. В основном, они касаются изучения превращений легкой нафты каталитического крекинга преимущественно на цеолите ZSM-5, поскольку он является основным компонентом катализатора процесса MOGD. Кроме пентасила ZSM-5, протестированы [11] цеолиты BEA, Ni-BEA, MOR. Стоит отметить, что добиться высокой степени превращения 2-метилбут-2-ена авторам не составило труда, поэтому они уделили больше внимания превращению пент-1-ена, который оказался значительно более инертным.

В тримеризации изоамиленов на цеолитных катализаторах (H-BEA-25, H-FAU-6, H-FAU-30, H– MOR-20) [8] высокую селективность по тримерам показал цеолит H-FAU-30: 45% при конверсии изоамиленов 98%. Димеры наиболее селективно получали на цеолитах H-BEA-25 и H–MOR-20.

В связи с актуальностью исследований, направленных на переработку амиленов путем олигомеризации в экологически безопасные компоненты топлив, а также малой изученностью в этой реакции каталитических свойств цеолитов, нами предпринято систематическое изучение олигомеризации изоамиленов в присутствии микропористых цеолитов различного структурного типа: FAU (Y), MOR, BEA(Beta), MTW(ZSM-12), MFI(ZSM-5) в Н-форме, результаты которого приведены в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фракцию углеводородов C₅ (ОАО «Синтез-каучук», г. Стерлитамак), состав которой представлен на табл. 1. Основными компонентами исходной смеси являются 2-метилбут-2-ен (52.4%) и 2-метилбут-1-ен (28.0%).

Цеолиты Na–Y (SiO₂/Al₂O₃ = 5) и Na–ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 40) синтезированы в ООО «Ишим-

байский специализированный химический катализаторный завод», H–ZSM-12 (SiO₂/Al₂O₃ = 34) и NH₄-Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 18) – в AO «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». Цеолит Na–MOR (SiO₂/Al₂O₃ = 16) – приобретен в Clariant International, NH₄–Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 40) – в Zeolyst International. Образцы цеолитов в Na-форме переводили в H-форму ионным обменом в растворе NH₄NO₃ и последующей термообработкой на воздухе при 540°C в течение 4 ч. Полученные таким образом образцы цеолита Y с разной степенью декатионирования α = 0.62 и 0.93 далее обозначены 0.62NaH–Y и 0.93H–Y. NH₄-форму цеолитов Beta (SiO₂/Al₂O₃ = 18 и 40) переводили в H-форму 4-х часовой термообработкой на воздухе при 540°C.

Перед каталитическими испытаниями образцы цеолитов подвергали термообработке 4 ч на воздухе при 540°С.

Химический состав полученных образцов цеолитов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе EDX-720/900HS «Shimadzu». Фазовый состав образцов определяли в сравнении с эталонами на дифрактометре D8 Advance «Bruker» в монохроматизированном Cu K_{α} -излучении в области углов от 5 до 40° по 20 с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с. Относительную степень кристалличности рассчитывали по отношению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к суммарной интегральной интенсивности от кристаллической и аморфной фаз.

Размеры частиц в исследуемых образцах определяли дифракцией (рассеянием) лазерного излучения ($\lambda = 680$ нм) на приборе FritschAnalysette 22 NanoTec.

Для определения равновесных адсорбционных емкостей цеолитов по парам воды и бензола при $23-25^{\circ}$ C и *P*/*P*s = 0.80–0.85 использовали эксикаторный метод, основанный на определении величины полного насыщения цеолита парами адсорбата.

Кислотные свойства образцов цеолитных ката-

Степень Образец кристалличности %		Мольное отно- шение SiO ₂ /Al ₂ O ₃	$S^*_{\mathrm{yz}},\ \mathrm{M}^{2}\cdot\mathrm{\Gamma}^{-1}$	Равн адсор емкост	ювесная бционная ь по парам, м ³ ·г ⁻¹	Концентрация кислотных центров, мкмоль, NH ₃ ·г ⁻¹			
				H ₂ O	C ₆ H ₆	CI	$C_{\rm II}$	Собщ	
0.62NaH-Y	97	5	725	0.30	0.33	772	528	1316	
0.97 H–Y	90	5	725	0.27	0.30	963	548	1511	
H-MOR	98	10	390	0.16	0.18	634	315	949	
H-Beta (18)	97	18	470	0.30	0.30	530	340	870	
H-Beta (40)	98	40	726	0.30	0.30	448	307	755	
H–ZSM-5	98	38	312	0.14	0.19	421	242	663	
H-ZSM-12	97	34	320	0.14	0.18	409	280	689	

Таблица 2. Физико-химические характеристики образцов цеолитов^а

^а S^{*}_{уд} удельная поверхность по БЭТ; C_I, C_{II}, C_{общ} – концентрация «слабых» (I), «сильных» (II) и суммарная концентрация кислотных центров.

лизаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака.

Олигомеризацию осуществляли в непрерывно вращающихся автоклавах в интервале температур 60-200°С. Массовое содержание цеолитного катализатора в расчете на олефин составляло 10-30%. После опыта охлажденную жидким азотом реакционную смесь отделяли от катализатора фильтрованием и разделяли на две фракции: «амиленовую» и «олигомерную». Первую анализировали методом газовой хроматографии на приборе Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности (насадочная колонка длиной 6 м, фаза – 20% дибутилфталата на диатомитовой глине). Олигомеры анализировали методом ГЖХ на хроматографе HRGS 5300 MegaSeries «CarloErba» с пламенноионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонка 25 м, фаза SE-30) и методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе LC-20 Prominence (Shimadzu) с рефрактометрическим детектором, полистирольной колонкой «Plgel 500 Å».

Идентифицировали продукты методами хромато-масс-спектрометрии, ИК-, ЯМР ¹Н и ¹³С-спектроскопии и методом ¹³С-DEPT. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «VERTEX 70v» в таблетках с КВг. Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С записывали на спектрометре «BrukerAVANCE-400» с рабочей частотой для ядер ¹Н 400.13 МГц, для ядер ¹³С 100.62 МГц в стандартных ампулах диаметром 5 мм для растворов веществ в CDCl₃. В качестве внутреннего стандарта использовали бензол-*d*₆, толуол-*d*₈. Масс-спектры высокого разрешения за-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

писывали на приборе фирмы «Shimadzu», хроматограф которого снабжен 60 м капиллярной колонкой SPB-5.

Активность катализаторов оценивали величиной суммарной конверсии олефинов C_5, X (%):

$$X = \frac{[C(C_5^{=})_0 - C(C_5^{=})_t]}{C(C_5^{=})_0} \times 100,$$
 (1)

где $C(C_5^{=})_0$ и $C(C_5^{=})_t$ – концентрация олефинов C_5 до и после реакции, соответственно.

Селективность и выход продуктов олигомеризации амиленов рассчитывали по следующим формулам:

$$S_i = \frac{C_i \times 100}{[100 - C(C_5)]},$$
(2)

$$\gamma_i = \frac{S_i X}{100},\tag{3}$$

где $C_{ij}S_{ij}$, γ_i – концентрация в реакционной массе, селективность образования и выход одной из фракций продуктов олигомеризации (димеры, тримеры, олигомеры $n \ge 4$, олигомеры продуктов крекинга), $C(C_5)$ – концентрация углеводородов C_5 в реакционной массе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики катализаторов. В табл. 2 приведены физико-химические характеристики исследованных образцов цеолитных катализаторов.



Согласно данным РФА и значениям равновесных адсорбционных емкостей по парам H_2O и C_6H_6 , степень кристалличности всех изученных цеолитов близка к 100%.

Кислотные свойства образцов цеолитов изучали методом ТПД NH₃. В спектрах ТПД NH₃ цеолитов наблюдаются два пика: низкотемпературный, имеющий максимум в области 250–300°С, и высокотемпературный пик с максимумом в интервале 410–480°С. Это свидетельствует о присутствии в исследуемых образцах кислотных центров двух типов: «слабых», которые характеризуются низкотемпературным пиком, и «сильных», характеризующихся высокотемпературным пиком. Суммарная концентрация кислотных центров максимальна на цеолите H–Y, при переходе к более высоко крем-



Рис. 1. Зависимость конверсии амиленов (X) и состава продуктов реакции от структурного типа цеолитов: 2 – димеры; 3 – тримеры; ОПК – продукты крекинга и олигомеры продуктов крекинга. Условия реакции: 110°С, 10 мас. % катализатора, 5 ч.

неземным молекулярным ситам, она уменьшается в ряду H–MOR > H–Beta (18) > H–Beta (40) > H– ZSM-12 > H–ZSM-5. Концентрация наиболее важных для каталитических превращений «сильных» кислотных центров изменяется следующим образом: H–Y > H–Beta (18) > H–MOR > H–Beta (40) > H–ZSM-12 > H–ZSM-5.

Каталитические свойства цеолитных катализаторов в олигомеризации амиленов. В реакционной массе, полученной при олигомеризации амиленов, присутствуют амилены, их олигомеры (димеры, тримеры и более высокомолекулярные соединения), олефины C_6-C_9 и $C_{11}-C_{14}$ (образуются в результате деструкции олигомеров амиленов, а также последующей олигомеризации продуктов крекинга). Эти соединения далее будут обозначены ОПК. Общая схема превращений изоамиленов, с учетом трех основных направлений (изомеризация, олигомеризация, крекинг), представлена на схеме 1.

Влияние структурного типа цеолитов на конверсию изоамиленов и селективность образования продуктов реакции показано на рис. 1.

В указанных условиях (110°С, 10 мас. % катализатора, 5 ч) суммарная конверсия изоамиленов была максимальной на цеолите H–MOR и уменьшалась в следующем ряду: H–MOR> H–Y > H–Beta (40) >> H–ZSM-12 > H–ZSM-5. Первые три образца из ряда – H–MOR, H–Y, H–Beta (40) – относятся к широкопористым цеолитам и обладают наиболее высокой концентрацией кислотных центров (табл. 1), что, по-видимому, и обусловливает их высокую активность в реакции. На указанных катализаторах наблюдали протекание всех изображенных

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОАМИЛЕНОВ

Показатоли			Катализато	р	
Показатель	H–Y	H–MOR	H-Beta (40)	H-ZSM-12	H–ZSM-5
Выход олигомеров изо-С ₅ , %	80.1	85.0	79.8	30.2	17.4
Выход ОПК, %	9.9	7.4	3.2	0.1	Отс.
Суммарный выход олигомеров С ₆ -С ₁₅ ,	90.0	92.3	83.0	30.4	17.4
%					
Димеры/ тримеры	8.2	6.5	13.2	59.0	Тримеры отс.

Таблица 3. Выход продуктов, соотношение димеры/тримеры на цеолитах различного структурного типа^а

^а Условия реакции: 110°С, 10 мас. % катализатора, 5 ч.

на схеме реакций, поэтому в продуктах присутствовали непрореагировавшие изоамилены, олигомеры изоамиленов и ОПК. В присутствии пентасилов (H–ZSM-12 и H–ZSM-5) ОПК практически не образуются. В составе олигомеров, образующихся на всех цеолитах, кроме H–ZSM-5, присутствуют ди- и тримеры изоамиленов. Олигомеризация изоамиленов на цеолите H–ZSM-5 идет с образованием исключительно деценов.

Таким образом, в олигомеризации изоамиленов наиболее высокую активность проявили широкопористые цеолиты с высокой концентрацией кислотных центров –H–MOR, H–Beta (40), H–Y. Выход олигомеров изоамиленов на них максимален: от 79.8% на цеолите H–Beta (40) до 85.0% на цеолите H–MOR (табл. 3).

Как и следовало ожидать, активность цеолитов H–Y, H–MOR и H–Beta (40) не ограничивается только реакцией олигомеризации. На них даже при 110°С интенсивно идет реакция крекинга изоамиленов и образовавшихся олигомеров. Выход ОПК наиболее высок (9.9%) на цеолите H–Y. Учитывая, что ОПК тоже являются продуктами олигомеризации (только не изоамиленов, а более легких соединений), суммарный выход олигомеров можно считать суммой выходов олигомеров изоамиленов и ОПК (табл. 3). В этом случае максимальный суммарный выход олигомеров достигнут на цеолите H–MOR (92.3%) и несколько снижается на цеолитах H–Y и H–Beta (40) (90.0 и 83.0%, соответственно).

Отметим, что в составе олигомеров изоамиленов на всех цеолитных катализаторах преобладают димеры (табл. 3). Выход тримеров максимален на широкопористых цеолитах: отношение димеры/ тримеры составляет 6.7 – 13.3 на образцах H–MOR, H–Y, H–Beta (40). На образце H–ZSM-12 выход тримеров минимален, а на цеолите H–ZSM-5, как

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

уже сказано выше, тримеры в изученных условиях не образуются.

Изучение химической структуры олигомеров, полученных в присутствии образца H–Beta (18), методами ЯМР (¹H, ¹³С и DEPT 135) свидетельствует, что основными соединениями во фракции димеров являются 3,5,5-триметилгепт-2-ен, 3,4,5,5-тетраметилгекс-2-ен, 2,3,4,4-тетраметил-гекс-1-ен, 3,4,4,5-тетраметилгекс-2-ен. Образование таких же изодеценов наблюдали авторы работ [4, 5]. Фракция тримеров, полученных при 60°С, представляет собой смесь преимущественно двух соединений: (4*E*)-3,3,5,6,7,7-гексаметилнон-4-ена и 3,3,4,7,7-пентаметил-5-метилиденнонана.

Важная роль концентрации кислотных центров и их влияние на активность и селективность цеолитных катализаторов в олигомеризации изоамиленов показана на примере образцов цеолита H–Betac различным мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 (18 и 40) и на примере образцов цеолита H–Y с различной степенью декатионирования α (0.62 и 0.97) (рис. 2).

При сравнении каталитических свойств цеолитов H–Beta (18) и H–Beta (40) видно, что последний, обладающий меньшей концентрацией кислотных центров (табл. 2), менее активен в реакции – на нем конверсия изоамиленов при 80°С почти на 20% ниже, чем на цеолите H–Beta (18). Суммарный выход олигомеров на образце H–Beta (40) примерно в 1.2 раза ниже, чем на H–Beta (18), а в составе олигомеров значительно ниже доля тримеров. Так, соотношение димеры/тримеры, рассчитанное для цеолита H–Beta (40), составляет 13.2, в то время как для цеолита H–Beta (18) этот показатель равен 6.2. Количество ОПК, хотя и незначительное при 80°С, но также выше на более активном катализаторе H–Beta (18).



Рис. 2. (а) – Олигомеризация изоамиленов на цеолитах H–Beta с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 18$ и 40 (80°С, 10 мас. % катализатора, 5 ч); (б) – Олигомеризация изоамиленов на цеолитах H–Y со степенью обмена ионов Na⁺ на H⁺ $\alpha = 0.62$ и 0.97 (60°С, 10 мас. % катализатора, 5 ч). *X* – конверсия; 2 – димеры; 3 – тримеры; ОПК – продукты крекинга и олигомеры продуктов крекинга.

Аналогичные зависимости наблюдали на образцах H-Y с разной степенью обмена ионов Na⁺ на Н⁺, α = 0.62 и 0.97 (рис. 2б). С увеличением глубины декатионирования цеолита Н-Ү концентрация кислотных центров на нем увеличивается (табл. 2). Это приводит, как видно из рис. 26, к увеличению активности катализатора в олигомеризации изоамиленов и повышению выхода олигомеров. Более высокая концентрация кислотных центров способствует повышению степени олигомеризации, что отражается в уменьшении доли димеров в олигомерной фракции, полученной на образце 0.97 Н-У (отношение димеры/тримеры = 6.8) по сравнению с образцом 0.62 HNaY (димеры/тримеры = 14.9). Выход ОПК выше на более кислотном глубоко декатионированном образце 0.97Н-Ү.

При изучении влияния реакционных условий (температуры, количества катализатора) на конверсию изоамиленов в присутствии цеолита H–Beta (40) установлено, что степень превращения мономеров увеличивается с повышением температуры и концентрации катализатора (рис. 3 и рис. 4). При низкой температуре (60°С) для достижения практически полной конверсии амиленов требуется 30 мас. % катализатора, при 150°С высокая кон-



Рис. 3. Зависимость конверсии амиленов и состава продуктов реакции от количества катализатора. Условия реакции: (a) – 60°С, 10–30 мас. % цеолита H–Beta (40), 5 ч; (б) – 150°С, 5–20 мас. цеолита H–Beta (40), 5 ч. X – конверсия; 2 – димеры; 3 – тримеры; 4 – олигомеры $n \ge 4$, опк – продукты крекинга и олигомеры продуктов крекинга.

версия мономеров достигается в присутствии 10% катализатора. Изменение выхода олигомеров в интервале 60–200°С носит экстремальный характер с максимумом при 110°С.

Уменьшение выхода олигомеров при повышении температуры выше 110° С обусловлено появлением в составе продуктов заметного количества ОПК. Например, при 110° С выход ОПК составляет 4%, при 150° С – 21%, а при 200° С – 27%. В составе олигомерной фракции с повышением температуры уменьшается количество димеров и возрастает содержание тримеров, а также появляются тетрамеры.

Характер изменения состава продуктов в зависимости от количества катализатора существенно зависит от температуры, при которой идет олигомеризация. При 60°С выход димеров и тримеров



Рис. 4. Зависимость конверсии амиленов и состава продуктов реакции от температуры. Условия реакции: 60–200°С, 10 мас. % цеолита H–Beta (40), 5 ч: X – конверсия; 2 – димеры; 3 – тримеры; 4 – олигомеры $n \ge$ 4, опк – продукты крекинга и олигомеры продуктов крекинга.

изоамиленов повышается с увеличением количества катализатора от 10 до 30%. При этом количество продуктов деструктивных превращений возрастает с 1 до 5%. При 150°С в изменении выхода олигомеров наблюдается обратная тенденция: выход уменьшается с увеличением количества катализатора от 5 до 20%. Выход ОПК при 150°С в 5– 12 раз выше, чем при 60°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения олигомеризации фракции изоамиленов в присутствии различных микропористых цеолитов H–Y, H–MOR, H–Beta, H–ZSM-12 и H–ZSM-5 установлено, что изоамилены легко димеризуются в мягких условиях (60–150°С, 10 мас. % катализатора). Наиболее высокую активность в олигомеризации показали цеолиты H–Y, H–MOR, H–Beta, на которых конверсия амиленов достигала 83–95% (110°С). На этих же образцах достигнут максимальный выход олигомеров изоамиленов: 79.8% на цеолите H–Beta (40), 80.1% на цеолите H–Y, 85.0% на цеолите H–MOR.

На примере образцов 0.62 NaH–Y, 0.97 H–Y, H– Beta (40) и H–Beta (18) показано, что повышение концентрации кислотных центров способствует увеличению активности цеолитов в олигомеризации, повышению выхода олигомеров и их молекулярной массы.

Найдены условия получения олигомеров амиленов с максимальным выходом на цеолите H–Beta

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

(40): 60°С, 30 мас. % катализатора – димеры (79%); 200°С, 10 мас. % катализатора – тримеры и тетрамеры (31 и 8%, соответственно). Увеличение температуры и концентрации катализатора выше указанных значений приводит к усилению деструкции образующихся олигомеров, в результате чего выход олигомеров уменьшается.

С использованием методов хроматомасс-спектрометрии, ИК-, ЯМР ¹Н и ¹³С-спектроскопии и метода ¹³С-DEPT установлены структуры образовавшихся деценов и пентадеценов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты получены при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП №2019-05-595-000-058 с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Григорьева Нелля Геннадьевна, д.х.н., в.н.с., ORCID – 0000-0001-6451-9205

Серебренников Дмитрий Вениаминович, м.н.с., ORCID – 0000-0002-6601-390X

Бубённов Сергей Владимирович, к.х.н., н.с., ORCID – 0000-0002-2230-772X

Кутепов Борис Иванович, д.х.н., зав.лаб., ORCID – 0000-0003-0745-5510

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ipatieff V.N.* Catalytic polymerization of gaseous olefins by liquid phosphoric acid // Industrial and Engineering Chemistry. 1935. V. 27. № 9. P. 1067–1071.
- 2. Davis M.E. Shape Selective catalysis in industrial applications // AlChE Journal. 1991. V. 37. № 2. /P. 310–314.
- Shah N.F., Sharma M.M. Dimerization of isoamylene ion-exchange resin and acid-treated clayas catalysts // React. Funct. Polym. 1993. V. 19. P. 181–190.
- Marchionna M., Girolamo M.D., Patrini R. Light olefins dimerization to high quality gasoline components // Catal. Today. 2001. V. 65. P. 397–403.

- Cruz V.J., Izquierdo J.F., Cunill F., Tejero J., Iborra M., Fité C. Acid ion-exchange resins catalysts for the liquidphase dimerization/etherification of isoamylenes in methanol or ethanol presence // React. Funct. Polym. 2005. V. 65. P. 149–160.
- 6. Cruz V.J., Bringué R., Cunill F., Izquierdo J.F., Tejero J., Iborra M., Fité C. Conversion, selectivity and kinetics of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes in the presence of C1 to C5 alcohols catalysed by a macroporous ion-exchange resin // J. Catal. 2006. V. 238. № 2. P. 330–341.
- Cruz V.J., Izquierdo J.F., Cunill F., Tejero J., Iborra M., Fité C., Bringue R. Kinetic modelling of the liquid-phase dimerizationof isoamylenes on amberlyst 35 // React. Funct. Polym. 2007. V. 67. P. 210–224.
- Granollers M., Izquierdo J.F., Tejero J., Iborra M., Fité C., Bringue R., Cunill F. Isoamylene trimerization in liquidphase over ion exchange resins and zeolites // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 3561–3570.

- Granollers M., Izquierdo J.F., Cunill F. Effect of Macroreticular acidic ion-exchange resins on 2-methyl-1butene and 2-methyl-2-butene mixture oligomerization // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 435–436. P. 163–171.
- Granollers M., Izquierdo J.F., Fité C., Cunill F. Kinetic study of methyl-butenes dimerization and trimerization in liquid-phase over a macroreticular acid resin // Chem. Engineering J. 2013. V. 234. P. 266–275.
- Schmidt R., Welch R.B., Randolph B.B. Oligomerization of C₅ olefins in light catalytic naphtha // Energy and Fuels. 2008. V. 22. № 2. P. 1148–1155.
- Bellussi G., Mizia F., Calemma V., Pollesel P., Millini R. Oligomerization of olefins from light cracking naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel // Microporous Mesoporous Mater. 2012. V. 164. P. 127–134.
- Krivan E., Tomasek S., Hancsók J. Application possibilities of zeolite catalysts in oligomerization of light olefins // Period. Polytech. Chem. Eng. 2014. V. 58. P. 149–156.

УДК 547.53:547.525+665.652.4+661.183.6

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ИЗОПРОПАНОЛОМ НА ЦЕОЛИТЕ ТИПА ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННОМ ЛАНТАНОМ

© 2021 г. Н. М. Абдуллаева¹, Л. Г. Воскрессенский², Н. Ф. Ахмедова^{1,*}, С. Э. Мамедов¹

¹ Бакинский Государственный Университет, Баку, AZ1148 Азербайджан ² Российский Университет дружбы народов, Москва, 117 198 Россия *E-mail: n akhmed@mail.ru

> Поступила в редакцию 5 июля 2019 г. После доработки 20 июля 2020 г. Принята к публикации 17 октября 2020 г.

Изучено влияние концентрации лантана на физико-химические и каталитические свойства цеолита HZSM-5 в реакции алкилирования толуола изопропанолом в интервале температур $250-350^{\circ}$ C. На основании данных, полученных с помощью методов рентгеноструктурного анализа, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) и ИК-спектроскопии было показано, что при увеличении концентрации лантана в HZSM-5 с 1.0 до 7.0 мас. % кристаллическая структура цеолита сохраняется, однако удельная площадь поверхности и объем пор уменьшаются. При этом происходит перераспределение кислотных центров – уменьшение концентрации сильных кислотных центров Бренстеда (В) и увеличение концентрации кислотных центров льюиса (L) средней силы (снижение соотношения B/L-кислотных центров с 3.53 до 0.20). Все это оказывает решающее влияние на селективность продуктов реакции и селективность по *n*-изопропилтолуолу (4-ИПТ): максимальная селективность (72.4%) достигается на цеолите, содержащем 5.0 мас. % лантана при отношении центров B/L, равном 0.25.

Ключевые слова: алкилирование, толуол, изопропанол, лантан, цеолит ZSM-5

DOI: 10.31857/S002824212102009X

В настоящее время повышение спроса на *n*-замещенные алкилароматические углеводороды (УВ) приводит к необходимости разработки селективных гетерогенных катализаторов для синтеза *п*-ксилола, *п*-метилэтилтолуола, *п*-диэтилбензола и п-изопропилбензола. Продукты алкилирования толуола изопропанолом – м- и п-ИПТ – широко используются для получения изо- и терефталевых кислот [1-3], крезолов и других важных продуктов органического синтеза [4, 5]. В работах [2, 3] показано, что в настоящее время не существует совершенной технологии процесса получения 4-ИПТ. В качестве катализаторов алкилированиябыли предложены комплексы на основе AlCl₃, TiCl₄, BF₃ и фосфорной кислоты [3-6] на кизельгуре, которые не обеспечивают высокого выхода ИПТ при промышленном производстве.

В присутствии большинства катализаторов получается смесь ИПТ, содержащая все изомеры. Использование фосфорной кислоты на кизельгуре приводит к получению смеси, обогащенной 2-ИПТ [3, 6]. При использовании AlCl₃ получается смесь, обогащенная м-изомером и практически свободная от о-изомера. Подробные исследования показали, что информация о получении преимущественно 4-ИПТ путем алкилирования в присутствии H₂SO₄ или TiCl₄ не подтверждается. Кислотные катализаторы, используемые в промышленности, не позволяют получать смесь ИПТ, обогащенную *п*-изомером. Кроме того, эти катализаторы имеют существенные недостатки (коррозия оборудования, высокий расход катализатора, загрязнение окружающей среды и т.д.), что привело к необходимости поиска гетерогенных катализаторов на основе цеолитов. Так, в работе [7] было обнаружено, что модифицирование цеолита NaX катионами Се повышает каталитическую активность в реакции алкилирования толуола. В исследуемом интервале температур 280-300°С содержание *п*-изомера в смеси ИПТ всегда было меньше *м*-изомера. На цеолитах типа Y, Beta и морденита с крупными порами предпочтительным является образование разветвленных изомеров, однако эти цеолиты не проявляют высокой селективности по синтезу *n*-изопропилбензола [8, 9]. В последнее время высококремнистые цеолиты типа ZSM-5, благодаря своей уникальной структуре с размером окон 0.51×0.57 нм, а также адсорбционным и кислотным свойствам, обеспечивающим высокую каталитическую активность и селективность, постепенно заменяют традиционные катализаторы типа Фриделя–Крафтса.

Создание региоселективных гетерогенных катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 для алкилирования алкилароматических УВ одноатомными спиртами С1-С3 является одним из наиболее важных в органическом катализе [8, 9]. Одним из возможных путей изменения каталитических и молекулярных ситовых свойств цеолитов с целью получения пара-селективных катализаторов является их химическая модификация [10-15]. пара-Ориентирующее влияние модификаторов на активность цеолитов в реакциях алкилирования алкилароматических УВ метанолом и этанолом показано в [10–13]. Природа редкоземельного металла (La, Ho, Yb, Pr) существенно влияет на *пара*-селективность в реакции алкилирования толуола изопропанолом [14]. Наибольшую пара-селективность проявляет HZSM-5, модифицированный лантаном. В связи с этим цель данной работы – изучение влияния модифицирования высококремнеземного цеолита типа ZSM-5 лантаном на его физико-химические и каталитические свойства в реакции алкилирования толуола изопропанолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходную H-форму цеолита H-ZSM-5 получали ионным обменом ZSM-5 (ЗАО Нижнегородские сорбенты, Россия, Si/Al = 33) с NH₄Cl: 5.0 г ZSM-5 дважды кипятили с обратным холодильником в 100 мл 1.0 М раствора NH₄Cl в течение 6 ч, а затем прокаливали (на воздухе) при 550°С в течение 4 ч [15]. Модифицированные цеолиты La/H-ZSM-5 готовили методом пропитки (0.03–0.30 г/10 мл) с использованием водного раствора нитрата лантана La(NO₃)₃·5H₂O при 70–80°С в течение 24 ч.

Катализатор 5% La/H-ZSM-5 готовили последовательной двукратной пропиткой цеолита H-ZSM-5 раствором La(NO₃)₃·5H₂O (в расчете 3.0% La₂O₃+2.0% La₂O₃) с промежуточным прокаливанием при 500°С в течение 4 ч для разложения первой порции соли. Полученный порошок высушивали при 110°С в течение 4 ч, а затем прокаливали при 550°С в течение 4 ч на воздухе с получением La/HZSM-5, в котором содержание лантана составляло 1.0–7.0 мас. %. Перед использованием цеолиты гранулировали прессованием без связующего вещества при максимальном давлении 2.5×10⁷ Па и просеивали для получения частиц диаметром 0.2–0.3 мм.

Инфракрасные спектры (4000–400 см⁻¹) получали на приборе BIO-RADFTS 3000MX. Образцы готовили в форме пластины диаметром 20 мм путем прессования однородного слоя порошкообразных образцов. Затем пластину устанавливали в ИК-вакуумной ячейке, снабженной окнами KBr, и предварительно нагревали в вакууме (~10⁻⁴ Па) при 450°C в течение 2 ч. Адсорбцию пиридина проводили при 150°C.

Концентрацию кислотных центров Бренстеда (В) и Льюиса (L) определяли по интенсивностям ИК-полос при 1550 и 1450 см⁻¹ [5, 15, 16], соответственно при 200°С и 350°С (см. ниже).

Содержание лантана в катализаторе определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (AASTJA, Atomsan 16).

Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра с Си K_{α} -излучением ($\lambda = 0.15046$ нм), работающего при 40 кВ и 30 мА. Диапазон сканирования 2 θ от 10° до 80° с шагом сканирования 0.0167°.

Исследование пористой структуры образцов осуществляли методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на установке ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Перед измерением образцы (ок. 220 мг) дегазировали при 250°С и 1×10⁻³ Па в течение 4 ч. Удельную площадь поверхности рассчитывали по методу ВЕТ (БЭТ), а распределение мезопор было получено по методу ВЈН.

Каталитические эксперименты осуществляли в кварцевом реакторе (длина 10 см, внутренний диаметр 1.0 см), который помещали в печь с микропроцессорным управлением. Загрузка катализатора составляла 2.0 г. Перед началом экспериментов катализаторы активировали в атмосфере воздуха в течение при 500°С в течение часа. Реакцию алки-

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ИЗОПРОПАНОЛОМ НА ЦЕОЛИТЕ

Катализаторы	Содержание La, мас. %	Содержание La по AAS, мас. %	$S_{\rm BET.} {\rm m}^2/{\rm f}$	$V_{\text{пор}}, \text{ cm}^3/\Gamma$
HZSM-5	_		266	0.24
La/HZSM-5	1.0	0.91	264	0.23
La/HZSM-5	2.0	1.92	250	0.21
La/HZSM-5	3.0	2.86	235	0.19
La/HZSM-5	5.0	4.87	223	0.17
La/HZSM-5	7.0	6.83	216	0.16

Таблица 1. Зависимость удельной поверхности и объема пор катализаторов от содержани ялантана

лирования проводили при атмосферном давлении в присутствии водорода в интервале температур $300-400^{\circ}$ С с объемной скорость юподачи сырья 1 ч⁻¹ и мольным отношение C₇H₈:*изо*-C₃H₇OH:H₂ = 2:1:1.

Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе AgilentHP с капиллярной колонкой (100 м × 250 мм) с пламенно-ионизационным де-

тектором. Анализ проводили в режиме программирования температуры от 50 до 250°С со скоростью нагрева 10°С в мин. По результатам газохроматографического анализа рассчитывали селективность и выход продуктов.

Конверсию, выход продукта, селективность и *пара*-селективность определяли, используя следующие соотношения:

Конверсия толуола,
$$\% = \frac{\text{Содержание толуола в продукте, мас.}}{\text{Содержание толуола в сырье, мас.}} \times 100\%;$$

Выход продукта *i*,
$$\% = \frac{\Pi \text{родукт } i, \text{ мас.}\%}{\text{Содержание толуола в сырье, мас.}\% \times 100\%;$$

Селективность,
$$\% = \frac{Изопропилтолуолы, мас.\%}{АРУ в продукте, мас.\%} \times 100\%;$$

Селективность, $\% = \frac{n-Изопропилтолуол, мас.\%}{}$

пара-Селективность, $\% = \frac{n-150 \text{ пропилтолуон, масто }}{\text{Изопропилтолуолы в продукте, мас. <math>\%} \times 100\%.$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные о влиянии содержания модификатора на удельную площадь поверхности S_{RET} и объем пор катализаторов V_{пор}. Реальное содержание лантана было несколько ниже расчетного. Введение 1.0 мас. % La в цеолит не влияет на его удельную площадь поверхности и объем пор цеолита. При содержании лантана 2.0 мас. % наблюдается заметное снижение удельной поверхности (с 266.3 до 250.2 м²/г) и объема пор (с 0.24 до 0.21 см³/г). Дальнейшее увеличение содержания лантана приводит к существенному снижению удельной поверхности и объема пор цеолита. Так, например, увеличение концентрации лантана в HZSM-5 до 5.0 мас. % приводит к уменьшению удельной поверхности до 223.4 м²/г, а объема пор до 0.17 г/см³.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

Рентгенограммы исходного HZSM-5 и модифицированного La/HZSM-5 (рис. 1) показывают, что при модифицировании структура цеолита остается практически неизменной. Пики дифракции катализаторов La/HZSM-5 соответствуют пикам дифракции HZSM-5 ($2\theta = 7.8^{\circ}$; 8.7° ; 23.0° ; 23.8° ; 24.2°) [16, 17]. С другой стороны, по сравнению с исходным H-ZSM-5, появляются в La/H-ZSM-5 новые пики при $2\theta = 23.2^{\circ}$ и 23.6° , тогда как пик при 24.2° значительно снижается. Это связано с тем, что в результате химического модифицирования различные виды La диспергируются на внешне- и внутрицеолитной структуре. Кроме того, некоторая часть La занимает обменные позиции, выступая в роли внерешеточных катионов La³⁺ [18].

Дифракционные пики, относящиеся к оксидам La, обнаружены не были.



Рис. 1. Рентгенограммы катализаторов: (а) – дифракционные пики 20 (град) в области 5–70; (б) – дифракционные пики 20 (град) в области 22–25; *1* – HZSM-5; *2* – 1.0 мас. % La/HZSM-5; *3* – 2.0 мас. % La/HZSM-5; *4* – 3.0 мас. % La/HZSM-5; *5* – 5.0 мас. % La/HZSM-5.

ИК-спектры в области колебаний алюмосиликатного каркаса 400–1400 см⁻¹ (рис. 2) подтверждают утверждение о сохранении кристаллической структуры цеолита после модифицирования его раствором соли лантана, т.е. пропитка не влияет на расстояния, характерные для фрагментов Si–O–Si и Si–O–Al [18, 19] в цеолите. В то же время катализаторы имеют характерную полосу 799 см⁻¹ внешних



Рис. 2. Инфракрасные спектры катализатороа: *1* – HZSM-5, *2* – 1.0 мас. % La/HZSM-5, *3* – 2.0 мас. % La/HZSM-5, *4* – 3.0 мас. % La/HZSM-5, *5* – 5.0 мас. % La/HZSM-5.

связей, асимметричную и симметричную валентные полосы (около 624, 586, 544 и 451 см⁻¹), принадлежащие цеолиту ZSM-5 [19, 20].

Влияние модифицирования катализатора лантаном на концентрацию его В- и L-центров, определенную по интенсивностям ИК-полос при 1550 и 1450 см⁻¹ приведено в табл. 2.

Эффекты, обнаруженные при 200°С, были отнесены к слабым, а обнаруженные при 350°С – к сильным кислотным центрам [16, 17, 21]. Как видно, с увеличением концентрации лантана в цеолите концентрация кислотных центров Бренстеда уменьшается (десорбция при 200 и 350°С), что приводит к увеличению концентрации более слабых (десорбция при 200°С) и уменьшению концентрации более сильных (десорбция при 350°С) кислотных центров Льюиса. Как видно из табл. 2, в результате происходит значительное снижение соотношения B/L-центров с 3.53 до 0.20 (табл. 2).

Можно предположить, что активные центры модифицированного цеолита имеют кислотные центры различной силы, реализуемые индукционными эффектами при взаимодействии центров Бренстеда с соседними апротонными центрами, т.е. катионами лантана. Активация молекул воды в катионном поле La^{3+} может сопровождаться образованием одной гидроксильной группы типа Бренстеда и двух гидроксилов, связанных с лантаном $[La(OH)_2^+]$, и любой из них приводит к образованию двух цен-

Таблица 2. Концентрация и распределение кислотных центров Бренстеда (В) и Льюиса (L) в катализаторах при 200°С и 350°С

	Концентр	рация В, мкм	юль/г	Концентр	ация L, мкм	оль/г	
Катализатори	слабые и						₽/I
Катализаторы	средние,	з50°С	всего	средние 200°С	з50°С	всего	D/L
	200°C	550 0		epedime, 200 e	550 0		
HZSM-5	542	360	902	145	110	255	3.53
1.0 мас. % La/HZSM-5	75	180	255	200	70	270	0.94
3.0 мас. % La/HZSM-5	65	170	235	480	60	540	0.44
5.0 мас. % La/HZSM-5	55	160	216	790	50	840	0.25
7.0 мас. % La/HZSM-5	50	150	200	880	40	920	0.22

Таблица 3. Состав продуктов алкилирования толуола изопропанолом на HZSM-5

	Конвер	осия, %	Селект	ивность по	продуктам	и в катализа	ате, %	Изомерный состав ИПТ, мас. %			
<i>T</i> ,°C	roynor	изопропанол	бензол	изопропилтолуолы (ИПТ)	пропил-толуолы	С ₅₊ -алиф. углеводы	АРУ С ₈ и выше	3-MIIT	4-ИПТ	2-ИПТ	
250	92	94.5	0.4	52.4	33.6	12.2	1.4	50.6	44.2	5.2	
300	19.8	99.4	2.2	54.0	30.4	8.6	4.8	53.6	40.1	6.3	
330	27.7	99.9	2.7	55.8	29.8	6.1	5.6	57.3	34.3	7.9	

тров Бренстеда и одного гидроксила, связанного с лантаном [La(OH)²⁺] (схема 1) [18, 22, 23].

В табл. 3 приведены данные об активности и селективности HZSM-5 в реакции алкилирования толуола изопропанолом. Как видно, температура реакции мало влияет на конверсию спирта, которая составляет 94.5–99.9%. С увеличением температуры конверсия толуола возрастает с 9.2 до 27.7 мас. %. Помимо бензола, ИПТ и пропилтолуолов в углеводородной части катализата были обнаружены газообразные и жидкие алифатические углеводороды C_{5+} и алкилароматические углеводородь

роды C_{8+} . При увеличении температуры реакции до 330°C происходит увеличение выхода побочных продуктов и снижение содержания 4-ИПТ в смеси ИПТ с 44.2% до 34.3%, т.е. происходит изомеризация 4-ИПТ в 2- и 3-ИПТ.

Вероятный путь изопропилирования толуола показан на схеме 2: изопропанол хемосорбируется на бренстедовских кислотных центрах цеолита с образованием изопропильных катионов. Электрофильная реакция между толуолом и изопропильными катионами приводит к образованию 4-изопропилтолуола (4-ИПТ).



Схема 1. Процесс образования кислотных центров Льюиса при модификации цеолитов HZSM-5 лантаном.

АБДУЛЛАЕВА и др.



Схема 2. Формирование 4-ИПТ на бренстедовских кислотных центрах.



Схема 3. Диспропорционирование толуола.



Схема 4. Частичная изомеризация 4-ИПТ на кислотных центрах Бренстеда.

Помимо алкилирования изопропилтолуола, также наблюдалось протекание реакции диспропорционирования толуола, но оно было минимальным (схема 3).

Поскольку кинетический диаметр 2- и 3-ИПТ составляет 0.66–0.68 нм, они могут образовываться путем изомеризации 4-ИПТ на внешней поверхности цеолита (схема 4). Изомер же 4-ИПТ может образовываться в устьях каналов или вдоль каналов цеолита и свободно диффундировать, поскольку его кинетический диаметр наименьший и составляет 0.55 нм.

Образование пропилтолуолов (см. табл. 2) происходит за счет частичной изомеризации 4-ИПТ на кислотных центрах Бренстеда (схема 4)

Как видно из табл. 4, введение лантана пропиткой HZSM-5 раствором La(NO₃)₃ с последующим разложением соли при 550°С приводит к значительному изменению свойств катализаторов. Концентрация оксида лантана оказывает решающее влияние на селективность продуктов реакции и распределение изопропилтолуолов.

Из полученных данных видно, что введение 1.0 мас. % La в состав HZSM-5 мало влияет на его каталитические свойства. Например, при 300°С конверсия толуола снижается с 19.8 мас. % до 18.1 мас. %, а селективность по 4-ИПТ возрастает до 48.8%. Увеличение концентрации лантана в составе HZSM-5 до 3.0 мас. % приводит к значительному снижению содержания побочных продуктов, увеличению селективности по ИПТ (62.0–64.6%), а также увеличение содержания 4-ИПТ в смеси цимолов до 66.2%. Дальнейшее увеличение содержания лантана в HZSM-5 до 5.0 мас. % способствует увеличению селективности к ИПТ до 70.0% и резкому увеличению содержания 4-ИПТ в смеси ИПТ

		Конвер	осия, %	Селект	гивност	ь по проду %	уктам в ката	лизате,	Изомерный состав ИПТ, мас. %			
Концентрация La, мас. %	T, ℃	ILOYLOT	изопропанол	бензол	ИПТы	пропилтолуолы	С ₅₊ - алифатические углеводороды	АРУ С ₈ и выше	3-MIIT	4-MIIT	2-ИПТ	
1.0	280	12.8	95.8	0.4	57.6	30.0	10.7	1.3	47.3	50.0	2.7	
	300	18.1	97.7	1.9	58.7	28.8	8.3	2.3	47.6	48.8	3.6	
	330	25.9	98.3	2.6	59.6	28.1	6.1	3.6	50.5	45.1	4.4	
2.0	330	25.4	98.2	2.2	60.2	28.2	6.0	3.4	43.3	54.8	1.9	
	350	30.1	98.9	2.4	61.4	27.1	5.4	3.7	46.5	51.1	2.4	
3.0	300	16.4	94.7	1.5	62.0	27.8	6.7	2.0	32.6	66.2	1.2	
	330	24.6	97.5	1.8	63.8	26.1	5.7	3.2	35.6	62.8	1.6	
	350	28.8	98.8	2.0	64.6	24.9	5.2	3.5	38.3	59.7	2.0	
5.0	300	15.3	93.9	1.3	67.4	23.1	6.5	1.7	27.6	72.4	_	
	330	22.1	97.3	1.6	68.3	21.7	5.4	3.0	30.9	69.1	-	
	350	24.9	98.4	1.9	70.3	19.6	5.1	3.2	35.6	63.8	0.6	
5.0 ^a	330	19.8	96.6	1.4	64.3	24.8	6.2	3.3	33.7	66.3	-	
	350	22.7	97.8	1.6	65.5	23.6	5.9	3.4	37.5	62.1	0.4	
7.0	330	18.1	96.1	1.2	65.1	25.4	5.2	2.9	32.2	67.8	_	
	350	21.6	97.3	1.4	65.8	24.7	5.0	3.1	37.4	62.4	0.5	

Табица 4. Влияние температуры и содержания лантана в HZSM-5 на состав продуктов алкилирования толуола изо5 пропанолом

^а Последовательная двукратная пропитка HZSM-5 (3.0 мас. % La + 2.0 мас. % La) с промежуточным прокаливанием при 550°С.

до 72.4%. Причем, при температурах 300 и 330°C на образце, содержащем 5.0 мас. % лантана, образование 2-ИПТ не наблюдается. Увеличение содержания лантана в HZSM-5 до 7.0 мас. % не приводит к увеличению селективности по 4-ИПТ. На этом образце при 330°C селективность по 4-ИПТ составляет 67.8%, однако при этом наблюдается значительное снижение конверсии толуола.

Модифицирующий эффект лантана также зависит от способа его введения в состав HZSM-5. Введение 5.0 мас. % лантана с последовательной пропиткой HZSM-5 (3.0% La + 2.0% La) с промежуточным прокаливанием при 550°С не приводит к образованию катализатора, обладающего более высокой *пара*-селективностью, чем образец, полученный при однократном введении 5.0 мас. % лантана в составе HZSM-5: при температуре реакции 330°С, селективность по 4-ИПТ составляет 69.1 мас. %, а на образце, полученном при двукрат-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

ной последовательной пропиткой цеолита HZSM-5 раствором нитрата лантана, она снижается до 66.3 мас. %. Это, по-видимому, связано с неодина-ковым состоянием и распределением La₂O₃ внутри и на поверхности кристаллов цеолита, приготовленном путем одно- и двукратной пропиткой цеолита раствором нитрата лантана

Зависимость *пара*-селективности катализаторов от концентрации лантана в HZSM-5 может быть связана с перераспределением кислотных центров в цеолите, а также с изменением текстурных свойств катализаторов в результате химического модифицирования, т.к. в процессе пропитки HZSM-5 раствором нитрата лантана происходит обмен ионов H⁺ на ионы La³⁺, La(OH)²⁺ или La(OH)², образующиеся при гидролизе соли.что при модифицировании структура цеолита остается практически неизменной. После прокаливания модифицированного цеолита образуется основной оксид La₂O₃ [22–25], который может взаимодействовать с Н⁺-цеолитом-твердой кислотой по схеме:

 $La_2O_3 + 6H^+$ -цеолит $\rightarrow 2La^{3+}$ -цеолит $+ 3H_2O_2$.

Часть La_2O_3 остается в каналах и на внешней поверхности кристаллов цеолита, изменяя размеры каналов и входных окон из них. Частичное блокирование каналов цеолита атомами лантана подтверждается данными, полученными при изучении текстурных свойств катализатора (табл. 2). Видно, что с увеличением концентрации лантана происходит уменьшение удельной поверхности и объема пор цеолита. По сравнению с немодифицированным цеолитом на образцах, содержащих 5.0–7.0 мас. % лантана удельная поверхность и объем пор цеолита снижается примерно на 16.2–18.2 и 29.2–33.4% соответственно.

Таким образом, селективность алкилирования толуола изопропанолом и увеличение *пара*-селективности по отношению к 4-ИПТ обусловлено значительным уменьшением концентрации сильных кислотных центров и уменьшением объема пор цеолита в результате модифицирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение лантана пропиткой HZSM-5 раствором нитрата лантана приводит к значительному изменению текстурных и каталитических свойств катализаторов. При введении La в HZSM-5 происходит взаимодействие различных структур лантана с каркасом цеолита. Модифицирование и прокаливание цеолита приводит к локализации модификатора в микропорах и распределению их на поверхности цеолита, где они при взаимодействии с кристаллической решеткой образуют дополнительные льюисовские кислотные центры, а при взаимодействии с поверхностными ОН-группами происходит уменьшение концентрации сильных бренстедовских и увеличение числа новых льюисовских кислотных центров. Таким образом, в результате модифицирования происходит уменьшение объема пор и соотношения B/L-центров, которые играют важную роль в каталитической активности и селективности La/HZSM-5. Катализатор 5% La/HZSM-5 демонстрирует высокий выход 4-ИПТ, главным образом благодаря изменению микропор и оптимальному сочетанию бренстедовских и льюисовских кислотных центров умеренной силы. Максимальная селективность по 4-ИПТ достигается на катализаторе 5.0 мас. % La/HZSM-5 и составляет 72.4%.

Модифицирующий эффект лантана зависит от способа его введения в состав HZSM-5. Катализаторы, приготовленные пропиткой однократным введением раствора нитрата лантана, проявляют более высокую селективность по 4-ИПТ, чем катализаторы, полученные двукратной последовательной пропиткой. Видимо, модифицирующий эффект La связан с уменьшением концентрации сильных кислотных центров и образованием кислотных центров умеренной силы на поверхности цеолита и изменением его пористой структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках финансирования, предоставленного Министерством образования Азербайджана.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Абдуллаева Нигяр Мовлуд-гызы, диссертант, ORCID – 0000-0001-8312-4698

Воскрессенский Леонид Геннадиевич, д.х.н., профессор РАН, ORCID – 0000-0002-9676-5846

Ахмедова Наргиз Фирудин-гызы, к.х.н, научный сотрудник, ORCID – 0000-0003-0912-8687

Мамедов Сабит Эйюб-оглы, д.х.н., профессор, ORCID – 0000-0002-8099-9496

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Upadhyayula S. Gas phase tolueneisopropylation over high silicamordenite // J. Chem. Sci. 2010. V. 122. № 4. P. 613–619.
- Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Румянцева Ю.Б., Курганова Е.А., Иванова А.А. Цимолы. 4. получение крезолов и их применение // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 6. С. 56–59.
- Wichterlová B., Čejka J., Zikova N. Selective synthesis of cumene and *p*-cymeneover aland Fe silicates with largeand medium pore structures // Microporous Mater. 1996. V. 6. P. 405–414.

- 4. Neaţu F., Culică G., Florea M., Parvulescu V.I., Cavani F. Synthesis of terephthalic acid by p-cymene oxidation using oxygen: toward a more sustainable production of bio-polyethylene terephthalate // ChemSusChem. 2016. V. 9. P. 3102–3104.
- Upadhyayula S. Alkylationof toluenewith isopropyl alcoholover SAPO-5 catalyst // J. Chem. Sci. 2009.
 V. 121. № 2. P. 199–207.
- Abbaspourrad A., Javadkalbasi R., Zamani F. Vapor phase alkylationof toluene using various alcoholsover H₃PO₄/MCM-41 catalyst: influence of reaction parameterson on selectivity and conversion // Turk J. Chem. 2010. V. 34. P. 875–878.
- Barman S., Maity S.K., Pradhan N.C. Alkylation of toluene with isopropyl alcohol catalyzedby Ceexchanged NaX-zeolite // The Chem. Eng. J. 2005. V. 114. № 1–3. P. 39–43.
- Thakur R., Gupta R.K., Barman S. A Comparative study of catalytic performance of rare earth metal-modified beta zeolites for synthesis of cymene // Chem. Pap. 2017. V. 71. P. 137–148.
- Odedairo T., Al-Khattaf S. Comparative studyof zeolite catalyzed alkylation of benzene with alcohols of different chain length: H-ZSM-5 versus mordenite // Catal. Today. 2013. V. 204. P. 73–84.
- Chiang T.-C., Chan J.-C., Tan C.-S. Alkylation of toluene with isopropyl alcohol over chemical liquid deposition modified HZSM-5 under atmospheric and supercritical operations // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 1334–1340.
- Janardhan H.L., Shanbhag G., Halgeri A.B. Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5: generation of new acid sites with pore narrowing // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 471. P. 12–18.
- Antony Raj K.J., Padma Malar E.J., Vijayaraghavan V.R. Shape-selective reactions with AEL and AFI type molecular sieves alkylation of benzene, toluene and ethylbenzene with ethanol, 2-propanol, methanol and *t*-butanol // J. Mol. Catal. A: – Chem. 2006. V. 243. P. 99–105.
- Герзелиев И.М., Хаджиев С.Н., Сахарова И.Е. Синтез этилбензола и трансалкилирование бензола диэтилбензолами на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 40–49. https://doi.org/10.1134/ S0965544111010038
- 14. *Abdullayeva N.M.* Alkylation of Toluene with Isopropanol on ZSM-5 type zeolite modified by rare-earth metals // Chemical problems. 2020. № 1(18). P. 49–54.
- 15. *Мамедов С.Э., Ахмедов Э.И., Дадашева С.С., Ахмедова Н.Ф.* Превращение газоконденсата на Zn-содер-

жащем ВК-цеолите типа ультрасила // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 354–357. https://doi.org/10.1134/ S0965544116070112

- Gil B., Zones S.I., Hwang S.-J., Bejblova M., Cejka J. Acidic properties of SSZ-33 and SSZ-35 novel zeolites: a complex infrared and MAS NMR study // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 8. P. 2997–3007.
- Zilkova N., Bejblova M., Gil B., Zones S.I., Burton A.W., Chen C.Y., Musilová-Pavlcková Z., Kosova G., Cejka J. The role of the zeolite channel architecture and acidity on the activity and selectivity in aromatic transformations: the effect of zeolite cages in SSZ-35 zeolite // J. Catal. 2009. V. 266. P. 79–91.
- Gong T., Zhang X., Bai T., Zhang Q., Tao L., Qi M., Duan C., Zhang L. Coupling conversion of methanol and C₄ hydrocarbon to propylene on La-modified HZSM-5 zeolite catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 13589–13598.
- Kazansky V.B., Borovkov V.Yu., Serykh A.I., Santen R.A., Anderson B.G. Nature of the sites of dissociative adsorption of dihydrogen and light paraffins in Zn-HZSM-5 zeolite prepared by incipient wetness impregnation // Catal. Lett. 2000. V. 66. P. 39–47.
- Zhang X., Zhong J., Wang J., Zhang L., Gao J., Liu A. Catalytic performance and characterization of Ni-doped HZSM-5 catalysts for selective trimerization of *n*-butene // Fuel Process.Technol. 2009. V. 90. P. 863–870.
- Jaumain D., Su B.-L. Monitoring the Brönsted acidity of zeolites by means of in situ FT-IR and catalytic testing using chloromethane as probe molecule // Catal. Today. 2002. V. 73. P. 187–196.
- Tynjala P., Pakkanen T.T. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba²⁺, Al³⁺ and La³⁺ ion-exchange // J. Mol. Catal. A : Chem. 1996. V.110. P. 153–161.
- Xue N., Liu N., Nie L., Yu Y., Gu M., Peng L., Guo X., Ding W. 1-Butene crackingto propene over P/HZSM-5: effect of lanthanum //J. Mol. Catal. A. 2010. V. 327. P. 12–19.
- Xiaoning W., Zhen Z., Chunming X., Aijun D., Zhang L., Guiyuan J. Effects of light rare earthon acidity and catalytic performance of H-ZSM-5 zeolite for catalytic cracking of butane to light olefins // J. Rare Earth. 2007. V. 25. P. 321–328.
- 25. Керимли Ф.Ш., Магеррамов А.М., Мамедов С.Э. Влияние природы и концентрации редкоземельных элементов на физико-химические и каталитические свойства н-пентасила в реакции диспропорционирования этилбензола // Химические проблемы. 2017. № 4. С. 425–428.

УДК 669.283+665.658.2+661.53+533.72

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ПРИСУТСТВИИ АММИАКА ИЗ ОТРАБОТАННОГО Мо-Co-Ni/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ОТХОДОВ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2021 г. Hasan Arslanoğlu^{1,*}

¹ Kırşehir Ahi Evran University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Chemical and Process Engineering, 40200 Kırşehir, Turkey

*E-mail: hasan.arslanoglu@ahievran.edu.tr

Поступила в редакцию 25 мая 2020 г. После доработки 14 августа 2020 г. Принята к публикации 07 октября 2020 г.

Исследовано извлечение молибдена из отработанных катализаторов методом выщелачивания в щелочной среде (аммиак, NH₃) после прокалки. Экспериментальные данные показывают, что основными параметрами, влияющими на выход молибдена при растворении, являются температура и длительность прокалки, а также температура и продолжительность выщелачивания. Максимальная скорость растворения молибдена (92.12%) достигнута при оптимальных условиях выщелачивания: температура прокалки 600°С; время прокалки 120 мин; размер частиц +75–30 мкм; соотношение жидкость/твердое вещество 6 мл/г; концентрация аммиака 1 М; температура выщелачивания 80°С; время выщелачивания 90 мин; скорость перемешивания 400 об./мин. Кинетические результаты показывают, что реакция растворения молибдена лимитируется пленочной диффузией. Значение энергии активации (E_a) составило 10.89 кДж/моль.

Ключевые слова: переработка отработанного катализатора, молибден (Мо), выщелачивание, кинетика, аммиак

DOI: 10.31857/S0028242121020106

На нефтеперерабатывающих заводах для ускорения химических реакций, происходящих в рамках различных термохимических каталитических процессов, используется большое количество неорганических твердых катализаторов [1]. Эти катализаторы, используемые главным образом для удаления серы, азота и металлов из фракций, полученных из сырой нефти в процессе нефтепереработки, как правило, содержат глинозем и такие металлы, как молибден, кобальт и никель [2]. Упомянутые катализаторы со временем утрачивают свою активность из-за накопления на поверхности примесей, входящих в состав сырья в различных каталитических процессах [3, 4]. Согласно оценкам, количество катализаторов, потребляемых нефтяной промышленностью в мире, составляет 170×10³ т в год [5]. Отработанные катализаторы, составляющие лишь 4% от общего объема отходов нефтеперерабатывающих заводов, классифици-

руются различными организациями как опасные, вредные для окружающей среды и здоровья человека [1, 6]. Таким образом, использование или утилизация отработанных катализаторов, содержащих молибден, приобретает сегодня все большее значение. Существуют различные способы хранения, утилизации, регенерации и восстановления этих драгоценных металлов [7]. В связи с соблюдением экологических законов и правил, а также необходимостью наличия большого пространства, хранение не является предпочтительным [3, 8]. Регенерация катализаторов - привлекательный метод, хотя и он не является предпочтительным, поскольку технология регенерации недоступна для нефтеперерабатывающих заводов и возможна для ограниченного числа циклов работы катализатора [9]. К тому же процесс регенерации невозможен для катализаторов, утративших свою активность, особенно в процессах термического разложения и фазового

Компонент, мас. %													
Al	Mo	Со	Ni	Ca	Fe	Zn	Cr	Cu	Cd	Pb	C	S	Р
37.42	9.35	2.18	1.72	0.34	0.019	0.008	0.005	0.003	0.015	0.001	13.71	0.73	0.28

Таблица 1. Элементный состав отработанного катализатора [17]

разделения [10]. В этой связи извлечение металлов представляется более привлекательным методом, чем регенерация отработанного катализатора.

Композитные катализаторы, содержащие молибден, широко используются в нефтеперерабатывающей промышленности. Молибден – один из важнейших переходных элементов, который широко применяется в качестве композитного материала в сталелитейной промышленности, также входит в состав многих промышленных катализаторов. Наиболее часто молибденсодержащие композиционные катализаторы применяются при обессеривании нефтяных, нефтехимических продуктов и материалов на основе угля. Так, при улавливании серы действие катализатора направлено на снижение выбросов диоксида серы при сжигании топлива. Другой пример – молибденовые катализаторы, используемые в установках гидрирования, обычно утилизируют как отходы, которые в настоящее время становятся необходимым сырьем для извлечения металлов [11, 12].

Извлечение металлов из отработанных катализаторов. Извлечение металлов – весьма удобный метод для уменьшения загрязнения окружающей среды, минимизации потребности в складских помещениях и удовлетворения потребностей рынка в металлах. Кроме того, отработанные катализаторы считаются важным вторичным источником металлов, поскольку содержат такие ценные элементы, как Со, Мо, Ni и Al [13]. С другой стороны, извлечение металлов из катализаторов, утративших активность, может облегчить восстановление катализаторов [2]. В настоящее время для извлечения драгоценных металлов из отработанных катализаторов используются два различных метода – гидрометаллургический и пирометаллургический [14, 15]. Гидрометаллургические процессы являются более предпочтительными по сравнению с пирометаллургическими из-за низкого энергопотребления и низких выбросов газов, а также высокой степени извлечения металлов [16]. В гидрометаллургических процессах используется предварительная обработка, например окисление и прокалка, для того,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

чтобы драгоценные металлы переходили в раствор наиболее эффективно [17, 18].

В литературе имеются исследования по извлечению драгоценных металлов из отработанных катализаторов, в которых в качестве реагентов выщелачивания непосредственно используются различные кислотные и щелочные растворители [1, 3, 4, 18].

Цель настоящего исследования:

 извлечение молибдена из отработанного катализатора гидрообессеривания, предварительно прокаленного, с использованием растворителя NH₃;

 изучение воздействия температуры и времени прокалки, размера частиц, соотношения жидкость/ твердое вещество, концентрации аммиака, температуры выщелачивания, времени выщелачивания и скорости перемешивания на эффективность растворения металла;

 определение оптимальных условий испытаний для максимального извлечения молибдена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Отработанный катализатор, использовавшийся в экспериментах по гидрообессериванию, получен с одного из нефтеперерабатывающих предприятий Румынии. Аммиак NH₃, ч.д.а., используемый в качестве реагента выщелачивания, приобретен в Merck (27% NH₃). Для получения желаемого размера частиц отработанный катализатор дробили, измельчали и просеивали. Подготовленные фракции образцов сушили при 105°C в течение 2 ч и хранили в закрытых пластиковых контейнерах для использования в экспериментах. Элементный состав отработанного катализатора приведен в табл. 1.

Прокаливание проводили при скорости нагрева 10°С/мин в печи с контролируемой атмосферой при различных температурах (200–800°С) и времени обработки (10–360 мин), а прокаленные образцы охлаждали до комнатной температуры.

Изображения со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ-изображения) твердого остатка,



Рис. 1. СЭМ-изображения и спектры катализаторов до выщелачивания (а), прокаленных (б) и после выщелачивания (в).

остающегося после выщелачивания отработанного катализатора до и после прокалки, а также в присутствии раствора аммиака, показаны на рис. 1. В то же время, согласно результатам рентгено-дифракционного анализа (XRD-анализ), элементы Со, Ni, Mo и Al присутствуют в структуре отработанного катализатора (рис. 2). Структура отработанного катализатора достаточно сложна и аморфна. Кроме того, видно, что основные характерные пики принадлежат оксидам металлов и металлическим соединениям серы (Al₂O₃, NiS₂, MoO₃). Сера была найдена в элементарной форме (S), но



Рис. 2. Рентгенограмма отработанного катализатора Co-Mo-Ni/Al₂O₃.



Рис. 3. Технологическая схема процессов прокалки и выщелачивания отработанного катализатора.

никакие фазы, соответствующие углероду, не были идентифицированы. Однако предполагается, что углерод может присутствовать в виде углеводородов или оксидов.

Эксперименты по выщелачиванию проводили с использованием шейкера объемом 500 мл (Zhcheng ZHWY-200D) с регулировкой температуры и скорости перемешивания. Температуру растворов аммиака, приготовленных при различных концентрациях (0.25-1.5 М), доводили до требуемых значений. Затем образцы прокаленного порошка добавляли к приготовленным растворам и перемешивали. Образцы, взятые через определенные промежутки времени, фильтровали и определяли количество металла в фильтрате с помощью ИК-спектроскопиимасс-спектрометрии (ИСП-МС) (Agilent 7500се Octopole). Блок-схема процессов прокалки и выщелачивания, применяемая для извлечения драгоценных металлов из отработанного катализатора, представлена на рис. 3.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция растворения. В этом исследовании pH среды для выщелачивания в диапазоне заданных концентраций аммиака равнялся примерно 11.2, следовательно, реакция зависит от pH.

Был проведен ряд предварительных испытаний прокаленных отработанных катализаторов гидрообессеривания в реакциях [1, 2, 10]:

- прокаливание катализатора с обессериванием:

$$MoS_2 + 3.5O_2 \rightarrow MoO_3 + 2SO_2, \tag{1}$$

 – растворение прокаленного отработанного катализатора раствором аммиака:

 $MoO_3 + 2NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2MoO_4 + H_2O.$ (2)

На единицу количества необработанного катализатора было извлечено больше металла, чем из отработанного катализатора после прокалки; при прокаливании 25 г катализатора при 600°С потеря веса составляет около 23.4%. Вероятно, это связано с удалением влаги с поверхности оксида алюминия, реакциями карбонизации, сжиганием сульфидов металлов и дегидроксилированием оксида алюминия. Кроме того, органические вещества, содержащиеся в непрокаленном катализаторе, также переходят в раствор во время выщелачивания. Однако, в процессе выщелачивания прокаленного катализатора было установлено, что раствор имеет более низкое содержание органических веществ, и конечный рН раствора равен 11.2. По этой причине к отработанному катализатору гидрообессеривания была применена обработка прокалкой, а влияющие на процесс независимые переменные были оптимизированы.

Влияние температуры и времени прокалки. Результаты экспериментов, проведенных при различных температурах и времени прокалки, представлены на рис. 4 и 5, соответственно. Из рисунков видно, что показатели выщелачивания молибдена, как правило, увеличиваются с ростом температуры и продолжительности прокалки. Интенсивность растворения молибдена составила 81.92% при температуре прокалки 600°С и времени 120 мин. Однако, поскольку при дальнейшем увеличении продолжительности процесса роста эффективности выщелачивания металлов не наблюдалось, последующие эксперименты были проведены при тех же температуре и времени прокалки [15, 17].



Рис. 4. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена из катализатора от температуры прокалки.

Влияние размера частиц. На рис. 6 представлены результаты экспериментов, проведенных с различными размерами частиц в диапазоне +30-20 мкм и +600-300 мкм, для исследования влияния размера частиц на выщелачивание молибдена. На рис. 6 ясно видно, что увеличение размера частиц отрицательно влияет на эффективность выщелачивания металлов, а уменьшение их размера приводит к увеличению эффективности процесса. Это можно объяснить высвобождением молибдена из частиц меньшего размера и максимальным количеством металла, переходящего в раствор в результате реакции выщелачивания [19]. Так, эффективность вышелачивания молибдена с размером частиц +75-30 мкм составила 82.75%. С другой стороны, для частиц размером менее +75-30 мкм не наблюдалось значительного увеличения эффективности выщелачивания металла, поэтому последующие исследования были продолжены с размером частиц + 75-30 мкм.



Рис. 6. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена из катализатора от размеров его частиц.



Рис. 5. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена из катализатора от времени прокалки.

Влияние соотношения жидкость/твердое вешество. На рис. 7 показана зависимость эффективности выщелачивания металла от различных соотношений жидкость/твердое вещество в диапазоне 1-12 мл/г. Согласно данным на рис. 7, эффективность растворения молибдена увеличивалась до 6 мл/г; более высокое соотношение жидкость/твердое вещество не показало значительного увеличения количества выщелачиваемого молибдена. Это связано с тем, что эффективность выщелачивания ограничивается отсутствием достаточного количества растворителя для растворения металлов из-за присутствия большого количество аммиака [20]. Следовательно, в следующих экспериментах соотношение жидкость/твердое вещество оставалось на уровне 6 мл/г.

Влияние концентрации аммиака. Результаты, полученные в результате экспериментов по выщелачиванию, выполненных при различных



Рис. 7. Влияние соотношения жидкость/твердое вещество на выщелачивание молибдена.



Рис. 8. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена из катализатора от концентрации аммиака.

концентрациях аммиака (0.25–1.5 М), показаны на рис. 8. Результаты показывают, что эффективность выщелачивания молибдена увеличилась при концентрации аммиака 1 М, а самые высокие значения выщелачивания молибдена при концентрации аммиака на уровне 0.5 М составляли 83.56%. При концентрациях аммиака выше 1 М значительного увеличения эффективности выщелачивания металлов не наблюдалось [3, 4]. Поскольку известно, что увеличение концентрации растворителя повышает эффективность реакции в любом процессе выщелачивания, можно сказать, что в данном случае рост концентрации аммиака увеличит скорость растворения металлов. Остальные эксперименты проводились при концентрации аммиака 1 М.

Влияние температуры и времени выщелачивания. Были также проведены эксперименты при различных температурах (10–100°С) и времени выщелачивания (15–180 мин) для изучения их



Рис. 10. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена от времени выщелачивания.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021



Рис. 9. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена от температуры выщелачивания.

влияния на выходы выщелачивания молибдена; полученные результаты представлены на рис. 9 и 10. Результаты показали, что повышение температуры приводит к увеличению эффективности выщелачивания металла. Когда температура выщелачивания повышается с 10 до 80°С, видно, что процент выщелачивания молибдена значительно увеличивается, и через 60 мин молибден переходит в раствор на 83.27%. С другой стороны, повышение температуры выше 80°С приводит лишь к незначительному увеличению эффективности выщелачивания молибдена. Исходя из этих результатов можно сказать, что скорость увеличения эффективности выщелачивания при температурах выше 80°С относительно снижается [16]. Для последующих экспериментов температура и время выщелачивания были выбраны равными 80°С и 90 мин, соответственно.

Влияние скорости перемешивания. Эксперименты по выщелачиванию проводили в диапазоне



Рис. 11. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена из катализатора от скорости перемешивания раствора.

Мололи			Темпера	тура, °С		
модель	10	20	40	60	80	100
V	$R^2 = 0.9909$	$R^2 = 0.9978$	$R^2 = 0.9900$	$R^2 = 0.9939$	$R^2 = 0.9918$	$R^2 = 0.9952$
контроль диффузии жидкой пленки	y = 0.00004 -	y = 0.00009 -	y = 0.00010 -	y = 0.00025 -	y = 0.00045 -	y = 0.00075 -
	- 0.055	-0.074	- 0.063	-0.088	- 0.099	-0.084
Контроль поверх-	$R^2 = 0.9564$	$R^2 = 0.96712$	$R^2 = 0.9826$	$R^2 = 0.9794$	$R^2 = 0.9872$	$R^2 = 0.9802$
ностных химических	y = 0.00097 -	y = 0.0027 -	y = 0.00081 -	y = 0.00097 -	y = 0.0027 -	y = 0.0035 -
реакций	- 0.054	-0.068	- 0.041	- 0.054	- 0.068	- 0.035
Контроль пленочной	$R^2 = 0.9819$	$R^2 = 0.9694$	$R^2 = 0.9813$	$R^2 = 0.9909$	$R^2 = 0.9734$	$R^2 = 0.9874$
диффузии через слой	y = 0.079 -	y = 0.091 -	y = 0.066 -	y = 0.079 -	y = 0.091 -	y = 0.097 -
продукта	- 0.174	- 0.134	- 0.119	- 0.174	- 0.134	- 0.172

Таблица 2. Наиболее подходящие уравнения и значения коэффициента корреляции (*R*²) между временем выщелачивания и значениями извлечения металлов кинетических моделей

скоростей перемешивания от 50 до 600 об./мин; результаты представлены на рис. 11. По результатам экспериментов видно, что при увеличении скорости перемешивания с 50 до 400 об./мин эффективность выщелачивания молибдена из использованного катализатора повышается до 92.54%. При скорости перемешивания 500 об./мин выход выщелачивания молибдена достигает 93.25%. Это может быть связано с уменьшением толщины пограничного слоя вокруг частицы и увеличением количества металла, поступающего в раствор, вследствие увеличения скорости перемешивания [17]. Наивысшие значения выщелачивания металлического молибдена достигали 94.75% при скорости перемешивания 600 об./мин.

Известно, что все металлы в структуре отработанного катализатора гидрообессеривания растворяются в определенном количестве в кислой среде. Кроме того, некоторые металлы, такие как Мо и Al, растворяют в присутствии щелочного выщелачивающего агента. Поскольку металлический Мо является амфотерным, он легко растворяется как в кислой, так и в основной выщелачивающей среде. Однако, Со и Ni растворяются только в кислых средах. Эксперименты по выщелачиванию проводили при низких концентрациях аммиака (0.25-1.5 M) и в диапазоне рН 10-13. Для этих условий выщелачивания растворимость Мо высока, тогда как растворимость Со и Ni довольно низкая. В растворе содержится высокий процент молибдена и мало растворенного алюминия. Кроме того, кобальт и никель переходят в среду раствора до постоянных равновесных значений. Таким образом, раствор содержит до 96% молибдена, около 3.5% алюминия и 0.5% кобальта + никеля.

Кинетические исследования. Кинетика процессов выщелачивания, протекающих в твердой и жидкой фазах, объясняется моделями гетерогенных реакций [18, 20, 21]. Это исследование проводилось в присутствии реагента для выщелачивания аммиака; для определения кинетики выщелачивания использовалась модель сжимающегося ядра. Согласно этой модели, увеличение толщины диффузионного слоя вокруг твердой частицы во время реакции растворения значительно снижает скорость растворения. В модели сжимающегося ядра скорость реакции контролируется такими механизмами, как диффузия жидкой пленки [уравнение (3)], пленочная диффузия [уравнение (4)] и поверхностная химическая реакция [уравнение (5)]. Соответственно, скорость реакции контролируется самой медленной стадией из всех реакций выщелачивания.

$$t = [1 - (1 - x)], \tag{3}$$

$$t = k[1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)],$$
(4)

$$t = k[1 - (1 - x)^{1/3}].$$
 (5)

В приведенных выше уравнениях: k – константа скорости реакции, мин⁻¹; t – время реакции, мин; x – соотношение жидкость/твердое вещество. Кроме того, вводится коэффициент корреляции реакций растворения, который рассчитывается с учетом приведенных выше уравнений. Из значений коэффициента корреляции следует, что экспериментальные результаты более сопоставимы с уравнением (4) ($R^2 = 0.9948$) (табл. 2). Соответственно, скорость растворения молибдена может быть вы-



Рис. 12. Модель диффузии жидкой пленки [уравнение (4)].

ражена механизмом пленочной диффузии в модели сжимающегося ядра (рис. 12).

Энергия активации (E_a) процесса выщелачивания может быть рассчитана путем построения графика, как показано на рис. 13, с использованием уравнения Аренниуса [уравнение (6)] и экспериментальных результатов при различных температурах (10–100°С):

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}.$$
 (6)

В уравнении Аренниуса: k – константа скорости реакции, мин⁻¹; A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль К; T – температура, К. Величина E_a дает информацию о механизме, с помощью которого контролируются гетерогенные реакции, а именно: гетерогенные реакции, контролируемые поверхностной химической реакцией, когда $E_a > 40$ кДж/моль; механизм пленочной диффузии при $E_a < 20$ кДж/моль [19, 21, 22]. В этом исследовании значение энергии активации для молибдена было рассчитано как 10.89 кДж/моль. Результаты показывают, что процесс выщелачивания контролируется механизмом поверхностной химической реакции.

Таким образом, при изучении влияния температуры и времени прокалки, размера частиц, соотношения жидкость/твердое вещество, концентрации аммиака, температуры и времени выщелачивания, а также параметров скорости перемешивания молибдена, используемого в катализаторе, показа-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021



Рис. 13. График зависимости 1/*T* от ln *k*.

но, что влияние температуры и времени прокалки наиболее значимо при выщелачивании металлов. Самый высокий показатель вышелачивания молибдена (82.58%) был достигнут при температуре прокалки 500°С и времени прокалки 120 мин. С другой стороны, из экспериментальных данных видно, что время и температура выщелачивания существенно влияют на эффективность выщелачивания металлов – максимальные значения растворения молибдена (92.74%) были достигнуты при оптимальных условиях испытаний: температура прокалки 600°С, время прокалки 120 мин, размер частиц +75-30 мкм, соотношение жидкость/твердое вещество 6 мл/г, концентрация аммиака 1 М, температура выщелачивания 80°С, время выщелачивания 90 мин, скорость перемешивания 400 об./мин. Результаты кинетических исследований показывают, что реакции растворения молибдена в присутствии аммиака контролируются механизмом диффузии жидкой пленки. Значение энергии активации для молибдена составило 10.89 кДж/моль. Результаты показывают, что аммиак можно использовать в качестве растворителя при выщелачивании молибдена из отработанных катализаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Arslanoğlu Hasan, ORCID – 0000-0002-3132-4468

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Akcil A.F., Vegliò F., Ferella F., Okudan M.D., Tuncuk A. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash // Waste Manage. 2015. V. 45. P. 420– 433. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007
- Marafi M., Stanislaus A. Options and processes for spent catalyst handling and utilization // J. Hazard. Mater. 2003. V. 101. № 2. P. 123–132. https://doi.org/10.1016/ S0304-3894(03)00145-6
- 3. Marafi M., Stanislaus A. Spent catalyst waste management: a review: Part I. Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use // Resour. Conserv. Recycl. 2008. V. 52. № 6. P. 859–873. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.02.004
- Marafi M., Stanislaus A. Spent hydroprocessing catalyst management: a review: Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods // Resour. Conserv. Recycl. 2008. V. 53. № 1–2. P. 1–26. https:// doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.08.005
- Dufresne P. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 322. P. 67–75. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.013
- Liu C., Yu Y., Zhao H. Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni–Mo/Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorus // Fuel Process. Technol. 2005. V. 86. № 4. P. 449–460. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.05.002
- Asghari I., Mousavi S.M., Amiri F., Tavassoli S. Bioleaching of spent refinery catalysts: A review // J. Ind. Eng. Chem. 2013. V. 19. № 4. P. 1069–1081. https:// doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.005
- Macaskie L.E., Mikheenko I.P., Yong P., Deplanche K., Murray A.J., Paterson-Beedle M., Vaughan D. Today's wastes, tomorrow's materials for environmental protection // Hydrometallurgy. 2010. V. 104. № 3–4. P. 483–487. https://doi.org/10.1016/j. hydromet.2010.01.018
- Pradhan J.K., Kumar S. Metals bioleaching from electronic waste by Chromobacterium violaceum and Pseudomonads sp. // Waste Manage. Res. 2012. V. 30. № 11. P. 1151–1159. https://doi.org/ 10.1177/0734242X12437565
- 10. Marafi A., Fukase S., Al-Marri M., Stanislaus A. A comparative study of the effect of catalyst type on hydrotreating kinetics of kuwaiti atmospheric residue // Energy Fuels. 2003. V. 17. № 3. P. 661–668. https://doi. org/10.1021/ef020177+
- Arslanoğlu H., Yaraş A. Recovery of precious metals from spent Mo-Co-Ni/Al₂O₃ catalyst in organic acid medium: Process optimization and kinetic studies // Petrol. Sci. Technol. 2019. V. 37. № 19. P. 2081–2093. https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1618867
- 12. Yaraş A., Arslanoğlu H. Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent // Sep. Sci. Technol. 2020. V. 55. № 11.

P. 2037–2048. https://doi.org/10.1080/01496395.2019 .1673412

- Motaghed M., Mousavi S.M., Rastegar S.O., Shojaosadati S.A. Platinum and rhenium extraction from a spent refinery catalyst using bacillus megaterium as a cyanogenic bacterium: Statistical modeling and process optimization // Bioresour. Technol. 2014. V. 171. P. 401-409. https://doi.org/10.1016/j. biortech.2014.08.032
- 14. Mishra D., Chaudhury G.R., Kim D.J., Ahn J.G. Recovery of metal values from spent petroleum catalyst using leaching-solvent extraction technique // Hydrometallurgy. 2010. V. 101. № 1–2. P. 35–40. https:// doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.016
- Mohapatra D., Park K.H. Selective recovery of Mo, Co and Al from spent Co/Mo/γ-Al₂O₃ catalyst: Effect of calcination temperature // J. Environ. Sci. Heal. Part A. 2007. V. 42. № 4. P. 507–515. https://doi. org/10.1080/10934520601188409
- 16. Chaudhary A.J., Donaldson J.D., Boddington S.C., Grimes S.M. Heavy metals in the environment. Part II: A hydrochloric acid leaching process for the recovery of nickel value from a spent catalyst // Hydrometallurgy. 1993. V. 34. № 2. P.137–150. https:// doi.org/10.1016/0304-386X(93)90031-8
- Ognyanova A., Ozturk A.T., De Michelis I., Ferella F., Taglieri G., Akcil A., Vegliò F. Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching // Hydrometallurgy. 2009. V. 100. № 1–2. P. 20–28. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.009
- Visaliev M.Y., Shpirt M.Y., Kadiev K.M., Dvorkin V.I., Magomadov E.E., Khadzhiev S.N. Integrated conversion of extra-heavy crude oil and petroleum residue with the recovery of vanadium, nickel, and molybdenum // Solid Fuel Chem. 2012. V. 46. № 2. P. 100–107. https://doi. org/10.3103/S0361521912020127
- Arslanoğlu H., Yaraş A. Recovery of precious metals from spent Mo–Co–Ni/Al₂O₃ catalyst in organic acid medium: process optimization and kinetic studies // Petrol. Sci. Technol. 2019. V. 37. № 19. P. 2081–2093. https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1618867
- Ferella F., Ognyanova A., De Michelis I., Taglieri G., Vegliò F. Extraction of metals from spent hydrotreating catalysts: Physico-mechanical pre-treatments and leaching stage // J. Hazardous Materials. 2011. V. 192. № 1. P.176–185. https://doi.org/10.1016/j. jhazmat.2011.05.005
- Yaraş A., Arslanoğlu H. Leaching behaviour of lowgrade copper ore in the presence of organic acid // Can. Metall. Quart. 2018. V. 57. № 3. P. 319–327. https://doi. org/10.1080/00084433.2018.1473136
- Arslanoğlu H., Yaraş A. Chalcopyrite leaching with hydrogen peroxide in formic acid medium // Trans. Indian Inst. Met. 2020. V. 73. № 3. P. 785–792 https:// doi.org/10.1007/s12666-020-01896-x.
УДК 66.095.25+544.353+665.622.43+665.622.43+665.7.038

АЛКИЛИРОВАННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ С ДЛИННОЙ ЦЕПЬЮ В КАЧЕСТВЕ ДЕПРЕССОРНОЙ ПРИСАДКИ, ПОНИЖАЮЩЕЙ ТЕМПЕРАТУРУ ЗАСТЫВАНИЯ И УЛУЧШАЮЩЕЙ РЕОЛОГИЮ СЫРОЙ НЕФТИ

© 2021 г. Nastaran Hazrati¹, Majid Abdouss¹, Ali-Akbar Miran-Beigi^{2,*}, Ali-Asghar Pasban²

¹ Department of Chemistry, Amirkabir University of Technology, Hafez St., 1591634312 Tehran, Iran ² Research Institute of Petroleum Industry, West Blvd. of Azadi Sport Complex, 1485733111 Tehran, Iran *E-mail: amiranbeigi@yahoo.com; miranbeigiaa@gmail.com

> Поступила в редакцию 06 ноября 2019 г. После доработки 25 августа 2020 г. Принята к публикации 17 октября 2020 г.

Свойства текучести иранской сырой нефти при низких температурах были исследованы с использованием двух различных имидазолиевых ионных жидкостей, включая 1-додецил-3-метилимидазолий-бис (трифторметансульфонил) имид ([C_{12} mim][NTf₂]) и 1-тетрадецил-3-метилимидазолий-бис (трифторометансульфонил) имид ([C_{14} mim][NTf₂]). Жидкость [C_{12} mim][NTf₂] продемонстрировала высокую способность снижать температуру застывания до 12°С при оптимальных характеристиках при ее добавлении в концентрации 2000 ppm. Характеристики процесса кристаллизации парафина в необработанной и обработанной сырой нефти контролировали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и поляризационной оптической микроскопии (POM). Результаты DSC и POM показали, что присутствие обеих ионных жидкостей изменяет процесс кристаллизации и увеличивает время осаждения парафина. Кроме того, благодаря добавлению [C_{14} mim][NTf₂] реологические свойства сырой нефти улучшились, а вязкость снизилась на 73% при 23.5°С и на 87% при 15°С.

Ключевые слова: сырая нефть, имидазолий, ионная жидкость (ИЖ), температура застывания, температура появления парафина

DOI: 10.31857/S0028242121020118

Отложение парафина – один из ведущих параметров при хранении и транспортировке парафинистой сырой нефти [1, 2]. При понижении температуры сырой нефти в ней образуются кристаллы парафина в виде осаждения парафиновых цепей [3]. Ван-дер-Ваальсовы силы взаимодействия между кристаллами вызывают образование охватывающей весь объем сетки, которая задерживает жидкую нефть и ограничивает поток, что приводит к закупориванию трубопроводов [4-6]. Кристаллы твердого парафина в жидкой нефти изменяют ее реологические свойства, превращая ньютоновскую жидкость с низкой вязкостью в гель с очень сложным реологическим поведением с пределом текучести [7–10]. Среди химических параметров сырой нефти преимущественным является температура образования центров кристаллизации парафина [11, 12]. Эта проблема может быть исследована с помощью температуры появления парафина (WAT)

(или «точки помутнения»), которая очень специфична для любой сырой нефти [13].

В литературе сообщалось о нескольких способах улучшения текучести, сырой нефти при низких температурах [14–16]. Депрессорная присадка, понижающая температуру застывания (PPD), также известная как улучшитель текучести или модификатор кристаллов парафина, может замедлить рост кристаллов парафина и изменить процесс кристаллизации парафина [17–19]. В последнее время изучение механизма PPD для изменения реологических свойств сырой нефти стало новым фокусом исследований [16, 20, 21].

Структура естественных депрессорных присадок, понижающих температуру застывания, которые представляют собой парафинистые материалы, предоставила нужные ключи к решению современных проблем в области синтеза. Предыдущий синтез природных углеводородов в качестве де-

Эксперименты	Единица измерения	Стандартный метод	Результаты
Плотность по шкале АРІ при 15°С	-	ASTM D1298	24.51 ± 0.50
Вязкость при 15°С	мПа∙с	ASTM D445	31.05 ± 0.10
Содержание парафина	мас. %	BP 237	11.40 ± 0.05
Асфальтены	мас. %	IP 143	2.80 ± 0.05

Таблица 1. Общие свойства иранской тяжелой сырой нефти

прессорных присадок, понижающих температуру застывания, выпускаемых в форме воскообразных материалов, предоставил дополнительные данные для исследования материалов этого типа [22]. В 1931 г. были внедрены алкилированные нафталины, алкильные группы которых содержали линейные парафиновые углеводородные структуры [23]. В конечном итоге на рынке появилось множество других синтетических материалов, используемых в качестве депрессорных присадок, понижающих температуру застывания. Большинство из них основаны на высокомолекулярных полимерах, таких как сложные эфиры малеиновой кислоты [24], полимерные сложные эфиры акриловой и метакриловой кислот [25], полимеры и сополимеры этилена и винилацетата [26].

По-видимому, все упомянутые PPD содержат как полярные, так и неполярные части, которые сильно влияют на эффективность PPD. Неполярные фрагменты могут образовывать кристаллы с молекулами парафина, адсорбируя их в процессе совместной кристаллизации. Кристаллы парафина будут отталкиваться полярными фрагментами под действием электростатической силы и дезорганизовать процесс кристаллизации парафина [17].

Ионные жидкости (ИЖ) с большим содержанием органических катионов (в основном азотсодержащих) и небольшим содержанием неорганических анионов представляют собой вещества с температурой плавления ниже 100°С. В соответствии с этим описаны различные сочетания катионов и анионов, способные образовывать ИЖ [27]. Поэтому для изучения характеристик ионных жидкостей, используемых в качестве депрессорных присадок, понижающих температуру застывания, можно использовать ИЖ на основе парафинистой алкильной группы, содержащей катион, связанный с гидрофобным анионом.

Kuzmić и др. [28] выявили, что гетероциклический азот PPD может изменять размер кристаллов

парафина и уменьшать прочность геля сырой нефти, и что можно получать более высокую диспергирующую активность, применяя азотсодержащее кольцо в структуре [29]; впоследствии в качестве катиона ИЖ был выбран имидазолий. Чтобы повысить эффективность снижения температуры застывания, с имидазолием с длинной алкильной цепью был соединен анион NTf₂ для получения высокогидрофобной ИЖ [30], что может повысить растворимость ИЖ в сырой нефти и усилить взаимодействие между алкильной цепью в присадке и парафином в сырой нефти. ИЖ [C₁₄mim][NTf₂] и [C₁₂mim][NTf₂] были выбраны потому, что в отличие от многих других доступных жидкостей на основе имидазолия с разной длиной алкильной цепи (2-14) и различными анионами (PF₆, BF₄, NTf₂, дицианамид, метилсульфат и галогенид), которые имеют очень низкую растворимость в отобранной сырой нефти, эти ИЖ полностью смешиваются с жидкими нефтепродуктами. Кроме того, они термически стабильны, не проявляют коррозионного воздействия на чугун в окружающей среде [31].

Образование активных центров кристаллизации, сокристаллизация и адсорбция — вот идеи, объясняющие механизмы действия PPD. PPD изменяют размер и форму кристаллов и препятствуют скоплению кристаллов парафина [32]. Цель данной работы – исследование влияния IL-PPD на форму и размер кристаллов парафина и реологические свойства парафинистой сырой нефти.

Кроме того, с помощью DSC и POM было изучено влияние ионных жидкостей на процесс кристаллизации парафина, а также проведены реологические исследования обработанной и необработанной сырой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Сырая нефть была получена на одном из нефтяных месторождений, расположенных

на юге Ирана (табл. 1). Химические вещества для синтеза ИЖ были приобретены у компании Merck и использовались без дополнительной очистки.

Характеристики сырой нефти. Для определения содержания асфальтенов в сырой нефти применялась методика IP 143. Согласно этой методике отделяли асфальтены от парафинистой сырой нефти с помощью *н*-гептана, а затем промывали осажденную фазу обратным потоком горячего гептана для удаления парафинов. В завершение, взвешивали и рассчитывали конечное содержание асфальтенов.

Для определения процентного содержания осажденного парафина по массе использовалась методика ВР 237, согласно которой раствор сырой нефти, не содержащей асфальтенов, растворяли в дихлорметане и охлаждали до –32°С.

Синтез ионных жидкостей. ИЖ были синтезированы и охарактеризованы, как описано в предыдущей работе [30]. В соответствии с ранее описанной процедурой, хлорид 1-додецил-3-метилимидазолия и хлорид 1-тетрадецил-3-метилимидазолия были синтезированы с использованием реакции 0.05 моля метилимидазола с 0.055 моля 1-хлоралкана (хлордодекана, хлортетрадекана) в колбе с круглым дном в атмосфере азота с обратным холодильником и с перемешиванием при 70°С в течение 3 дней. Продукт промывали диэтиловым эфиром и сушили при 60°С под вакуумом. В реакции ионного обмена использовали хлорид 1-додецил-3-метилимидазолия и хлорид 1-тетрадецил-3-метилимидазолия вместе с солью бис (трифторметансульфонил) имида лития. 0.05 моля LiNTf2 и 0.05 моля хлоридных ИЖ растворяли в воде и интенсивно перемешивали в течение 15 мин. Неводную фазу промывали водой и сушили при 60°С под вакуумом.

Методы характеризации. Для исследования структуры ИЖ использовали метод ядерно-магнитного резонанса высокого разрешения (¹Н ЯМР) на спектрометре Bruker Avance 500 (Германия). Элементный анализ синтезированных ИЖ проводили на элементном анализаторе Vario Max производства компании Elementar (Германия).

Измерение температуры застывания. Этот параметр определяется как самая низкая температура, при которой сырая нефть свободно течет в определенных условиях испытаний. Для определе-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

ния температуры застывания сырой нефти на основе метода ASTM D5853 использовали холодильник производства компании Linteronic Technologies (LT/RB-53100/M), предназначенный для определения температуры помутнения и застывания. Чтобы исключить термическую предысторию, образцы сырой нефти выдерживали при 60°С в течение 30 мин и статически охлаждали до комнатной температуры. Предварительно нагретые образцы сырой нефти помещали в пробирки и затем выдерживали при комнатной температуре до тех пор, пока температура образцов не становилась постоянной. После этого образцы охлаждали в холодильнике Linteronic с постоянной скоростью 1°С и наклоняли на 45 градусов до тех пор, пока сырая нефть не переставала течь. Температуру регистрировали как температуру застывания образца нефти. Каждое измерение выполняли трижды для подтверждения повторяемости при 1°С.

Характеристики кристаллизации. Для определения температуры появления парафина можно использовать различные экспериментальные методы.

В частности:

 – дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC) – для измерения теплоты фазового перехода при кристаллизации парафина.

 поляризационная оптическая микроскопия (POM) – основана на том факте, что нерастворимые кристаллы парафина поворачивают поляризованный свет, а жидкие углеводороды – нет.

Значение температуры появления парафина (WAT) зависит от метода анализа. Например, микроскопия позволяет наблюдать гораздо более мелкие кристаллы, чем визуальный метод наблюдения невооруженным глазом. Здесь использовались следующие методы.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. С целью изучения взаимодействия ИЖ с кристаллами парафина был проведен термический анализ с использованием DSC для определения температуры появления парафина (WAT).

Измерения методом DSC проводили на приборе PerkinElmer DSC 8000 (США). Образцы помещали в поддон для образцов в атмосфере азота и нагревали от комнатной температуры до 60°C, а затем охлаждали до 0°C со скоростью 1°C/мин. Микроскопия. Для изучения морфологии кристаллов парафина в обработанной и необработанной сырой нефти использовали световой микроскоп со взаимно-ортогональной поляризацией (OLYMPUS BX51, Япония). Использование поляризованного света позволяет выделять кристаллы парафина яркими пятнами на черном фоне. Этот метод может обеспечить самое высокое значение WAT для сырой нефти.

Согласно этому методу для наблюдения за образцом нефти используется микроскоп со ступенями нагрева и замораживания. Использовалась ступень THMS600 производства компании Linkam, которая охлаждала образец сырой нефти с постоянной скоростью. Образцы сырой нефти (необработанные и обработанные) сначала нагревали до 60°С и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин для очистки термической предыстории, а затем образец помещали на предметное стекло и накрывали покровным стеклом. Образцы охлаждали со скоростью 1°С/мин с точностью и стабильностью 0.01°С, наблюдали под микроскопом в диапазоне температур от 60 до 0°С, а изображения регистрировали вручную.

Реологические измерения. Реологические эксперименты были выполнены на реометре MCR 302 Anton Paar с конусом с углом раствора 1 градус и диаметром 25 мм.

Кажущуюся вязкость обработанной и необработанной сырой нефти измеряли автоматическим цифровым двухтрубным вискоденсиметром SVM-3000 (вискозиметр Штабингера) производства компании Anton Paar (Австрия).

Точность была выше, чем $\pm 1 \times 10^{-4}$ мПа·с, со среднеквадратической погрешностью измерения температуры ± 0.01 °C. Измерения проводили на основе метода ASTM D7042 (Стандартный метод испытания динамической вязкости и плотности жидкостей с помощью вискозиметра Штабингера). Для очистки термической предыстории и предыстории сдвига образцов образцы нагревали до 60°C и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин.

Кривые зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига и вязкости от скорости сдвига были определены при температуре застывания и значениях выше и ниже нее.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика ионных жидкостей. Элементный анализ был выполнен с помощью элементного анализатора Vario Max Elementar. Спектры ядерно-магнитного резонанса высокого разрешения (¹Н ЯМР) получены на спектрометре Bruker Avance 500.

Бис(трифторметансульфонил)имид 1-додецил-3-метилимидазолия: ¹Н ЯМР (CDCl₃, 500 МГц): δ : 0.87 (t, 3H), J = 0.03 Гц, 1.25 (d, 18H), 1.83 (d, 2H), 3.93 (s, 3H), 4.15 (q, 2H), 7.33 (д, 2H), 8.71 (s, 1H). C₁₈H₃₁F₆N₃O₄S₂ (531.577): вычислено, %: C 40.7, H 5.9, N 7.9, O 12.0, S 12.1; измерено, %: C 40.9, H 6.0, N 7.9, O 12.2, S 12.0.

I-Тетрадецил-3-метилимидазолий бис(трифторметансульфонил)имид: ¹Н ЯМР (CDCl₃, 500 МГц): δ : 0.85 (t, 3H) J = 0.03 Гц, 1.23 (d, 22H), 1.74 (d, 2H), 3.90 (s, 3H), 4.10 (q, 2H), 7.33 (d, 2H), 8.70 (s, 1H). C₂₀H₃₅F₆N₃O₄S₂ (559.630): вычислено, %: C 42.9, H 6.3, N 7.5, O 11.4, S 11.5; измерено, %: C 43.1, H 6.5, N 7.4, O 12.5, S 11.9.

Физико-химические свойства ионных жидкостей. Чтобы оценить эффективность ИЖ как присадок к сырой нефти, были получены зависимости физико-химических свойств, а именно экспериментальных данных по плотности (ρ), динамической и кинематической вязкости (η и v), показателю преломления (n_D), поверхностному натяжению (σ) и коэффициенту теплового расширения (α_p), от температуры в диапазоне от 283.15 до 363.15 K, как подробно описано в работе Наzrati и др. [30]. Краткое описание важных свойств представлено в табл. 2.

Понижение температуры застывания. Влияние синтезированных ИЖ $[C_{12}mim][NTf_2]$ и $[C_{14}mim][NTf_2]$ на температуру застывания сырой нефти показано в табл. 3. Температура застывания снижалась при каждой концентрации ИЖ, и эффективность этого снижения возрастала с увеличением концентрации присадки в сырой нефти до 2000 ppm.

Присадка $[C_{14}mim][NTf_2]$ имела больший эффект снижения температуры застывания и понижала температуру застывания на 6°С при концентрации 250 ppm и до 12°С при 2000 ppm; при этом дозы более 2000 ppm могут дополнительно снизить температуру застывания в небольшой степени, од-

Ионная жидкость	Молекулярное строение	Молекулярная масса, г/моль	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³ при 40°С	Вязкость, мПа∙с при 40°С
[C ₁₂ mim][NTf ₂]	$^{N} ^{C_{12}H_{25}} \xrightarrow{F} ^{F} ^{O} \underbrace{O}_{N} \xrightarrow{F} ^{F} \overbrace{F}$	531.6±0.1	22.5±0.1	1.2322±0.0001	63.54±0.01
[C ₁₄ mim][NTf ₂]	$\sim_{N} \stackrel{C_{14}H_{29}}{\swarrow} \stackrel{F}{\xrightarrow{F}} \stackrel{F}{\underset{G'}{\swarrow}} \stackrel{O O}{\underset{N}{\swarrow}} \stackrel{F}{\underset{V}{\swarrow}} \stackrel{F}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\rightthreetimes}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\underset{V}{\rightthreetimes}}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\underset{V}{\underset{V}{\rightthreetimes}}} \stackrel{F}{\underset{V}{\underset{V}{\underset{V}{\underset{V}{\underset{V}{\underset{V}{\underset{V}{\underset$	559.6±0.1	34.4±0.1	1.1971±0.0001	83.54±0.01

Таблица 2. Характеристика ионных жидкостей при температуре 40°С и давлении 1 атм [30]

Таблица 3. Экспериментальные данные по температуре застывания и WAT для необработанной сырой нефти и сырой нефти с различными присадками

Haday	Температура	WAT, °C			
пефть	застывания, °С	DSC	POM		
Сырая нефть	$+15\pm1$	+23.5±0.2	$+23.6\pm0.1$		
Сырая нефть + 2000 ppm [C ₁₂ mim][NTf ₂]	$+12\pm1$	+23.0±0.1	$+23.0\pm0.1$		
Сырая нефть + 2000 ppm [C ₁₄ mim][NTf ₂]	+6±1	+19.4±0.1	+19.4±0.1		

нако это экономически нецелесообразно. Дальнейшее увеличение концентрации депрессорных присадок, понижающих температуру застывания, сопряжено лишь с добавлением парафина в систему, что в конечном итоге приводит к обратному эффекту, возможно, из-за высокой температуры кристаллизации ионных жидкостей. Различная длина алкильных боковых цепей может обеспечить более благоприятные места для адсорбции кристаллов парафина; следовательно, присадка [C₁₂mim][NTf₂] использовалась как ИЖ с более короткой подвешенной цепью. Данные, представленные в табл. 3, показывают, что [C₁₂mim][NTf₂] может снизить температуру застывания на 3°С при концентрации 250 ррт. Разница между ИЖ в способности к понижению температуры застывания показана на рис. 1: присадка [C₁₄mim][NTf₂] снижает температуру застывания более эффективно, чем [C₁₂mim][NTf₂], что связано с тем, что ее более длинная алкильная боковая цепь может лучше реагировать с молекулами парафина в сырой нефти и кристаллизоваться совместно с ними, снижая температуру застывания.

Исследования кристаллизации. Для оценки температуры появления парафина использовали метод DSC и микроскопию. Результаты примене-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

ния этих методов представлены в табл. 3. По ним видно, что присадка $[C_{14}mim][NTf_2]$ в концентрации 2000 ppm может снизить WAT с 23.5 до 19.4°С.

Микроскопия. Значения WAT были определены в момент визуальной идентификации первых кристаллов парафина при 20-кратном увеличении. Микрофотографии POM приведены на рис. 2.



Рис. 1. Температура застывания сырой нефти в зависимости от концентрации присадок $[C_{12}mim][NTf_2](1)$ и $[C_{14}mim][NTf_2](2)$ на основе метода ASTM D 5853.



Рис. 2. Микроскопические изображения: а) необработанная сырая нефть и б) сырая нефть + 2000 ppm [C₁₄mim][NTf₂].

На рис. 2а показано, что кристаллы парафина необработанной сырой нефти имеют игольчатую форму, которая имеет большую площадь поверхности сопряжения кристалл-нефть с высокой поверхностной энергией. При понижении температуры кристаллы парафина сцепляются друг с другом, образуя гелевые структуры; следовательно, текучесть сырой нефти в низкотемпературных условиях ухудшается. С другой стороны, в присутствии присадки [C₁₄mim][NTf₂] с концентрацией 2000 ppm (рис. 2b) образуются большие сферические кристаллы, что согласуется с предыдущими исследованиями [33]. Могут существовать некоторые молекулярные силы, способствующие росту кристаллов парафина с образованием агрегатов. Во-первых, имидазолиевые ароматические кольца ИЖ могут взаимодействовать с асфальтенами благодаря силам притяжения π - π . Во-вторых, происходит межмолекулярное и внутримолекулярное гидрофобное накопление алкильных боковых цепей. Алкильные боковые цепи ИЖ, которые не полностью провзаимодействовали с парафином, имеют доступные участки адсорбции для парафина с короткой цепью, позволяющие создавать большие агрегаты при понижении температуры [20]. Следовательно, они взаимодействуют с растущими парафинами сырой нефти в процессе совместной кристаллизации с природными парафинами сырой нефти, что приводит к улучшению текучести обработанной сырой нефти. Эти взаимодействия приводят к деформации морфологии кристаллов парафина. После деформации эти кристаллы не могут пройти обычную серию стадий агрегации, в результате чего происходит сдвиг температуры застывания.

Термограммы DSC. Температура появления парафина (WAT) представляет собой значение, при котором в сырой нефти появляются самые первые кристаллы парафина, тогда как в анализе DSC этот параметр соответствует значению температуры, при котором кривая отклоняется от базовой линии. Метод DSC широко используется для изучения затвердевания парафина и взаимодействия между ингибиторами и парафинами [24, 34, 35], поскольку он обладает высокой воспроизводимостью и точностью и потенциально предоставляет больше информации о процессе гелеобразования, чем просто начальная температура.

При WAT значительно увеличивается тепловой поток. Причина в том, что на этой стадии выпадают кристаллы парафина. Следовательно, в этом эксперименте при достижении WAT наблюдается изменение фазы. Точное значение WAT может быть установлено по изменениям теплового потока в районе WAT.

На рис. 3 показаны кривые DSC для сырой нефти, обработанной ИЖ, и для необработанной сырой нефти. Из термограммы видно, что все кривые содержат два отдельных пика, соответствующих двум областям кристаллизации, что связано с большим разнообразием молекул парафина. Первый пик температуры в сырой нефти, обработанной присадками [C_{14} mim][NTf₂] и [C_{12} mim][NTf₂], был, соответственно, на 4.1 и 0.5°C ниже, чем у сырой нефти, что демонстрирует сдвиг WAT. При сравнении результатов обработки с использованием двух ионных жидкостей присадка [C_{14} mim][NTf₂] продемонстрировала более высокую эффективность, чем присадка [C_{12} mim][NTf₂], что связано с различием в алкильной боковой цепи. Более длинная алкильная боковая цепь заставляет молекулы взаимодействовать с парафинами и сильнее снижать WAT и температуру застывания. Кроме того, пик в сырой нефти более резкий, чем на других кривых, что приводит к меньшему времени осаждения. Второй пик после добавления ИЖ смещается в сторону более высоких температур. Это объясняется тем, что добавление ИЖ изменяет процесс кристаллизации парафина и увеличивает время осаждения парафина, улучшая, таким образом, низкотемпературную текучесть обработанной сырой нефти.

Реологические свойства. На рис. 4а–в показаны реограммы (зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига) необработанной и обработанной сырой нефти при 6, 15 и 20°С, соответственно.

При температуре 20°С (выше температуры застывания) необработанная сырая нефть подчиняется ньютоновскому закону, при этом напряжение сдвига возрастает с увеличением скорости сдвига линейно, с пренебрежимо малым пределом текучести (рис. 4в). При увеличении скорости сдвига вязкость уменьшается, пока не станет практически постоянной при высоких скоростях сдвига: 0.5 мПа·с при скорости сдвига 30 с⁻¹.

При температуре 15°С и ниже сырая нефть ведет себя как бингамово пластическое тело, поэтому для сохранения текучести она должна иметь предел текучести 25.2 Па (рис. 4б). Вязкость снижается с 87.3 до 1.5 мПа·с за счет увеличения скорости сдвига с 0.01 до 2.24 с⁻¹, соответственно. С увеличением скорости сдвига вязкость непрерывно снижается с более низкой скоростью, достигая в конечном итоге постоянного значения. При температуре 15°С вязкость составляла 87.3 мПа·с, что в 18 раз больше, чем при 20°С.



Рис. 3. Кривые DSC: (*1*) необработанная сырая нефть; (*2*) сырая нефть + 2000 ppm [C₁₂mim][NTf₂]; (*3*) сырая нефть + 2000 ppm [C₁₄mim][NTf₂].

По результатам реологических экспериментов с сырой нефтью при температуре застывания или ниже (рис. 4a) видно, что сырая нефть полностью приобрела неньютоновские свойства, что соответствует модели Бингама, в которой первоначально сырая нефть ведет себя как неньютоновская жидкость, а затем с увеличением скорости сдвига становится ньютоновской жидкостью.

Показано, что после добавления ИЖ обработанная сырая нефть может легко течь при 6°С и выше. Также показано, что вязкость снижается до низких значений, см. табл. 4 и рис. 5.

Эти данные показывают, что обработка сырой нефти обеими ИЖ снижает вязкость и предел те-



Рис. 4. Реограммы: необработанная сырая нефть (a), сырая нефть + 2000 ppm [C₁₂mim][NTf₂] (б) и сырая нефть + 2000 ppm [C₁₄mim][NTf₂] (в) при температуре: (*1*) 6°С, (*2*) 15°С и (*3*) 20°С.

<i>T</i> , °C	Вязкость сырой нефти	Вязкость сырой нефти + 2000 ppm [C ₁₂ mim][NTf ₂]	Вязкость сырой нефти + 2000 ppm [C ₁₄ mim][NTf ₂]
6	2140±1	1896±1	1260±1
15	87.30±0.01	40.12±0.01	11.01 ± 0.01
25	0.291±0.002	0.150±0.001	0.0791±0.002
35	0.0561±0.0005	0.0633 ± 0.0005	0.0758 ± 0.0005
45	0.0354 ± 0.0005	0.0352 ± 0.0005	0.0352±0.0005

Таблица 4. Вязкость необработанной и обработанной сырой нефти в зависимости от температуры, мПа с

кучести по сравнению с необработанной сырой нефтью. С другой стороны, уменьшение этих параметров происходило в большей степени в случае обработки сырой нефти присадкой [C₁₄mim][NTf₂] по сравнению с обработкой присадкой [C₁₂mim]. [NTf₂]. Эта разница между ИЖ была менее заметна при низких температурах. Более высокая эффективность [C₁₄mim][NTf₂] может быть связана с взаимодействием с более длинными алкильными цепями этой ИЖ, что приводит к диспергированию асфальтенов вокруг кристаллов парафина, препятствующему агломерации кристаллов парафина и их росту. Кроме того, ИЖ с более длинной алкильной цепью, имеющей более крупный неполярный фрагмент, лучше сокристаллизируется с парафинными цепями и диспергирует другие кристаллы парафина, удерживая мелкие частицы.

Таким образом, в настоящем исследовании ИЖ $[C_{12}mim][NTf_2]$ и $[C_{14}mim][NTf_2]$ были использованы в качестве депрессорных присадок, понижающих температуру застывания иранской сырой



Рис. 5. Вязкость в зависимости от температуры: необработанная сырая нефть (*1*); сырая нефть + 2000 ppm $[C_{12}mim][NTf_2]$ (*2*); сырая нефть + 2000 ppm $[C_{14}mim][NTf_2]$ (*3*).

нефти. Присадки $[C_{14}mim][NTf_2]$ и $[C_{12}mim][NTf_2]$ снизили температуру застывания на 12 и 3°С, соответственно, при добавлении в концентрации 2000 ррт. Для изучения влияния ИЖ на снижение температуры застывания и на рост кристаллов парафина были исследованы характеристики процесса кристаллизации парафина методами DSC и POM. Сочетание методов анализа DSC и POM позволяет изучить влияние ингибитора на значения WAT и рост частиц.

Результаты показывают, что ИЖ явно уменьшают размер кристаллов парафина и сдвигают образование кристаллических пластинок в область более низких температур. Следовательно, температура появления парафина снижается. Кроме того, были исследованы реологические свойства необработанной и обработанной сырой нефти и продемонстрировано снижение вязкости до 73% при 23.5°C и до 87% при 15°C за счет добавления ИЖ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Все авторы просмотрели и одобрили представляемую рукопись.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Nastaran Hazrati; доцент кафедры прикладной химии, научный сотрудник Технологического университета Амиркабира, ORCID – 0000-0002-9666-2345.

Majid Abdouss; профессор кафедры органической химии, декан химического факультета Технологического университета Амиркабира, ORCID – 0000-0003-2305-7985. Ali Akbar Miran Beigi; доцент кафедры аналитической химии, начальник производства в НИИ нефтяной промышленности, ORCID – 0000-0003-2233-4047.

Ali Asghar Pasban; доцент кафедры аналитической химии, начальник производства в НИИ нефтяной промышленности, ORCID – 0000-0002-9560-0070.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rehan M., Nizami A.-S., Taylan O., Al-Sasi B.O., Demirbas A. Determination of wax content in crude oil // Pet. Sci. Technol. 2016. V. 34. P. 799–804.
- Yip Y.H., Soh A. K., Foo J.J. Mitigation against crude oil wax solidification using TES fin // Chem. Eng. Res. Des. 2017. V. 126. P. 172–187.
- Chen G., Lin J., Hu W., Cheng C., Gu X., Du W., Zhang J., Qu C. Characteristics of a crude oil composition and its in situ waxing inhibition behavior // Fuel. 2018. V. 218. 213–217.
- Sanchez-Minero F., Ancheyta J., Silva-Oliver G., Flores-Valle S. Predicting SARA composition of crude oil by means of NMR // Fuel. 2013. V. 110. P. 318–321.
- Duncke A.C.P., Marinho T.O., Barbato C.N., Freitas G.B., de Oliveira M.C.K., Nele M. Liquid crystal observations in emulsion fractions from brazilian crude oils by polarized light microscopy // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 3815–3820.
- Suryanarayana I., Rao K.V., Duttachaudhury S.R., Subrahmanyam B., Saikia B.K. Infrared spectroscopic studies on the interactions of pour point depressants with asphaltene, resin and wax fractions of bombay high crude // Fuel. 1990. V. 69. P. 1546–1551.
- Sharma S., Mahto V., Sharma V.P. Effect of flow improves on rheological and microscopic properties of indian waxy crude oil // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 4525–4533.
- Mendes R., Vinay G., Ovarlez G., Coussot P. Modeling the rheological behavior of waxy crude oils as a function of flow and temperature history // J. Rheol. (N. Y. N. Y). 2015. V. 59. P. 703–732.
- Soto-Castruita E., Ramirez-González P.V., Martinez-Cortés U., Quiñones-Cisneros S.E. Effect of the Temperature on the non-newtonian behavior of heavy oils // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 2883–2889.
- Ashbaugh H.S., Radulescu A., Prud'Homme R.K., Schwahn D., Richter D., Fetters L.J. Interaction of paraffin wax gels with random crystalline/amorphous hydrocarbon copolymers // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 7044–7053.

 Malkin A.Y. Oil as an object of rheology (review). // Petrol. Chem. 2019. V. 59. P. 1092–1107.

- 12. *Malkin A.Y., Khadzhiev S.N.* On the rheology of oil (review) // Petrol. Chem. 2016. V. 56. P. 541–551.
- Japper-Jaafar A., Bhaskoro P.T., Mior Z.S. A new perspective on the measurements of wax appearance temperature: comparison between DSC, thermomicroscopy and rheometry and the cooling rate effects // J. Pet. Sci. Eng. 2016. V. 147. P. 672–681.
- Taheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H. Characterization of the wax precipitation in iranian crude oil based on wax appearance temperature (WAT): Part 1. The influence of electromagnetic waves // J. Pet. Sci. Eng. 2018. V. 161. P. 530–540.
- Al-Sabagh A.M., Betiha M.A., Osman D.I., Hashim A.I., El-Sukkary M.M., Mahmoud T. Preparation and evaluation of poly(methy methacrylate)-graphene oxide nanohybrid polymers as pour point depressants and flow improves for waxy crude oil // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 7610–7621.
- Ren Y., Chen Z., Du H., Fang L., Zhang X. Preparation and evaluation of modified ethylene–vinyl acetate copolymer as pour point depressant and flow improver for Jianghan crude oil // Ind. Eng. Chem. Res. 2017. V. 56. P. 11161–11166.
- Yang F., Zhao Y., Sjöblom J., Li C., Paso K.G. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: A critical review // J. Dispers. Sci. Technol. 2015. V. 36. P. 213–225.
- Lei Y., Han S., Zhang J., Bao Y., Yao Z., Xu Y. Study on the effect of dispersed and aggregated asphaltene on wax crystallization, gelation, and flow behavior of crude oil // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 2314–2321.
- 19. *Jing G., Ye P., Zhang Y.* The action mechanism of wax inhibitors (WI) on pour point and viscosity of daqing mixed waxy oil // Petrol. Chem. 2017. V. 57. P. 293–298.
- He C., Ding Y., Chen J., Wang F., Gao C., Zhang S., Yang M. Influence of the nano-hybrid pour point depressant on flow properties of waxy crude oil // Fuel. 2016. V. 167. P. 40–48.
- Huang H., Wang W., Peng Z., Ding Y., Li K., Li Q., Gong J. The Influence of nanocomposite pour point depressant on the crystallization of waxy oil // Fuel. 2018. V. 221. P. 257–268.
- 22. *Thanh N.X., Hsieh M., Philp R.P.* Waxes and asphaltenes in crude oil // Org. Geochem. 1999. V. 30. P. 119–132.
- Davis G.H.B. Hydrocarbon oil and process for manufacturing the same. Patents US1815022A. 1930. https://patents.google.com/patent/US1815022A/en
- 24. Soliman E.A., Elkatory M.R., Hashem A.I., Ibrahim H.S. Synthesis and performance of maleic anhydride copolymers with alkyl linoleate or tetra-esters as pour point

depressants for waxy crude oil // Fuel. 2018. V. 211. P. 535–547.

- Xu G., Xue Y., Zhao Z., Lian X., Lin H., Han S. Influence of poly (methacrylate-comaleic anhydride) pour point depressant with various pendants on low-temperature flowability of diesel fuel // Fuel. 2018. V. 216. P. 898–907.
- 26. Yang F, Yao B., Li C., Shi X., Sun G., Ma X. Performance improvement of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) pour point depressant by small dosages of the polymethylsilsesquioxane (PMSQ) microsphere: An experimental study // Fuel. 2017. V. 207. P. 204–213.
- Goossens K., Lava K., Bielawski C.W., Binnemans K. Ionic liquid crystals: versatile materials // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 4643–4807.
- Kuzmić A.E., Radošević M., Bogdanić G., Srića V., Vuković R. Studies on the influence of long chain acrylic esters polymers with polar monomers as crude oil flow improver additives // Fuel. 2008. V. 87. P. 2943–2950.
- 29. Li L., Guo X., Adamson D.H., Pethica B.A., Huang J.S., Prud'homme R.K. Flow improvement of waxy oils by modulating long-chain paraffin crystallization with comb polymers: an observation by X-ray diffraction // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 50. P. 316–321.

- Hazrati N., Abdouss M., Miran Beigi A.A., Pasban A.A., Rezaei M. Physicochemical properties of long chain alkylated imidazolium based chloride and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 3084–3094.
- Parajó J.J., Teijeira T., Fernández J., Salgado J., Villanueva M. Thermal stability of some imidazolium [NTf2] ionic liquids: Isothermal and dynamic kinetic study through thermogravimetric procedures // J. Chem. Thermodyn. 2017. V. 112. P. 105–113.
- Xu J., Xing S., Qian H., Chen S., Wei X., Zhang R., Li L., Guo X. Effect of polar/nonpolar groups in comb-type copolymers on cold flowability and paraffin crystallization of waxy oils // Fuel. 2013. V. 103. 600–605.
- Pedersen K.S., Rønningsen H.P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils // Energy Fuels. 2003. V. 17. P. 321–328.
- Wu Y., Ni G., Yang F., Li C., Dong G. Modified maleic anhydride co-polymers as pour-point depressants and their effects on waxy crude oil rheology // Energy Fuels. 2012. V. 26. P. 995–1001.
- Liu T., Fang L., Liu X., Zhang X. Preparation of a kind of reactive pour point depressant and its action mechanism // Fuel. 2015. V. 143. P. 448–454.

УДК 519.858+547.534.2`023+665.738

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПСЕВДОДВИЖУЩЕГОСЯ СЛОЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПАРАКСИЛОЛА

© 2021 г. М. L. Yang¹, R. Hu¹, J. Long¹, Y. J. Lv², Z. C. Ye¹, Z. Li^{1,*}, W. M. Zhong¹

¹ Key Laboratory of Advanced Control and Optimization for Chemical Processes, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200237 China ² IT Service Center, Sinopec Shanghai Petrochmeical Co., Ltd., Shanghai, 200540 China *E-mail: zhili@ecust.edu.cn

> Поступила в редакцию 23 июня 2020 г. После доработки 15 декабря 2020 г. Принята к публикации 14 января 2021 г.

Представлено моделирование и оптимизация псевдодвижущегося слоя в промышленном масштабе для очистки параксилола (*n*-ксилола, ПК) от смеси ароматических веществ C₈. Процесс разделения был смоделирован с использованием стратегии моделирования истинного движущегося слоя. Основанный на процессе обучения-изучения алгоритм многокритериальной оптимизации (MOTLBO) улучшен за счет введения метода альфа-ограничения, который используется для оптимизации выхода ПК и расхода десорбента. Усовершенствованный алгоритм МОТLBO имеет преимущества как с точки зрения сходимости, так и с точки зрения распределения по сравнению с алгоритмами NSGA-II и MOTLBO. Оптимизированные результаты предполагают, что для достижения более высокого выхода ПК необходимо увеличить расход экстракта и потребление десорбента, одновременно поддерживая на постоянном уровне время шага и расход рафината.

Ключевые слова: многокритериальная оптимизация, MOTLBO, псевдодвижущийся слой, эксплуатация

DOI: 10.31857/S002824212102012X

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

D_{Li}	коэффициент осевой диффузии в зоне <i>j</i> , м ² /ч	q^{*}	равновесная концентрация в твердой фазе, кг/м ³
$C_{i,j}$	концентрация <i>i</i> в зоне <i>j</i> , кг/м ³	q_{mi}	максимальная адсорбционная способность і, г/г
Z	осевое согласование, м	K_i	константа адсорбционного равновесия <i>i</i> , см ³ /мг
3	пористость слоя	v_{j}	скорость жидкой фазы в зоне <i>j</i> , м/ч
K_{Li}	коэффициент массопередачи <i>i</i> , ч ⁻¹	$\check{Q}_{ m E}$	расход экстракта, м ³ /ч
$\bar{C}_{pi,j}$	концентрация <i>i</i> в адсорбенте в зоне <i>j</i> , кг/м ³	$C_{i,\mathrm{E}}$	концентрация <i>i</i> в экстракте, кг/м ³
u_s	скорость твердой фазы, м/ч	$Q_{\rm R}$	расход рафината, м ³ /ч
ε_p	пористость адсорбента	$C_{\mathrm{PX,R}}$	концентрация <i>і</i> в рафинате, кг/м ³
ρ_p	плотность твердой фазы, кг/м ³	Q_{F}	расход исходного материала, м ³ /ч
$q_{i,j}$	адсорбированное количество i в адсорбенте в зоне j , кг/м ³	$C_{i, \mathrm{F}}$	концентрация i в исходном материале, кг/м ³
Q_i	расход в зоне <i>j</i> , $M^{3/4}$	$Q_{\rm D}$	расход десорбента, м ³ /ч
t_S	время этапа, с	$C_{\rm PX,D}$	концентрация <i>і</i> в десорбенте, кг/м ³
$\tilde{L_i}/A$	коэффициент рефлюкса в <i>i</i> -зоне	$Q_{H/X}$	расход первой/второй промывки, м ³ /ч

С момента разработки в 1960-х гг. псевдодвижущийся слой (ПДС) широко применяли в процессах нефтехимического разделения, таких как адсорбционное выделение ксилолов и нафты. Оптимизация процесса ПДС охватывает несколько целевых показателей: максимизация производства экстракта и минимизация потребления десорбента, что в последние годы привлекло большое внимание к разработке технологии оптимизации [1–3]. Однако сходимость и распределение решений при много-



Рис. 1. Псевдодвижущийся слой для выделения *n*-ксилола: D = десорбент, E = экстракт, F = топливо, R = рафинат.

критериальной оптимизации всегда плохие из-за отсутствия кинетической модели адсорбции и эффективного алгоритма оптимизации [4].

Алгоритм многокритериальной оптимизации на основе обучения-изучения (МОТЬВО) - новый интеллектуальный алгоритм оптимизации с меньшим количеством параметров, упрощенным алгоритмом и более высокой скоростью решения по сравнению с другими алгоритмами [5, 6]. Суть этого алгоритма заключается в моделировании процессов обучения и изучения между преподавателями и студентами в поиске оптимальных решений. В последние годы алгоритм МОТLВО привлекает большое внимание и широко применяется для решения многих задач оптимизации, однако это требует дополнительного улучшения возможностей локального поиска и стабильности алгоритма, а также способности решать сложные задачи оптимизации с несколькими ограничениями и сильной нелинейностью [7–9].

Мы построили модель ПДС, основанную на нестехиометрической кинетике адсорбции Ленгмюра, и предложили усовершенствованный алгоритм МОТLBO с использованием методов ограничения альфа-канала, основанный на традиционном алгоритме МОТLBO для улучшения возможности и точности локальной оптимизации. Так, усовершенствованный алгоритм МОТLBO применяется для оптимизации работы процесса ПДС при очистке ПК.

МОДЕЛЬ ПСЕВДОДВИЖУЩЕГОСЯ СЛОЯ

Модель ПДС для очистки ПК построена в соответствии с технологией UOP, применяемой на китайском нефтеперерабатывающем заводе. Как показано на рис. 1, в ПДС имеется 24 слоя. Позиции для входящего и выходящего потоков распределены по разным слоям и разделены фиксированным количеством слоев. При вращении поворотного клапана позиции всех потоков одновременно переключаются на следующий слой, имитируя движущийся слой. ПК с высокой чистотой (>99.7 мас. %) выделяется из смеси ароматических веществ С₈ [ПК, *м*-ксилола (МК), *о*-ксилола (ОК) и этилбензола (ЭБ)] посредством процесса ПДС.

В настоящем исследовании выбрана упрощенная математическая модель без потери точности, чтобы уменьшить сложность вычисления и сократить усилия на идентификацию модели. В этом смысле процесс разделения был смоделирован с использованием стратегии моделирования истинного подвижного слоя (ИПС), которая не учитывает радиальное распределение концентрации компонентов в колоннах, а также влияние температуры и давления [10, 11]. Скорость массообмена описывается линейной моделью. Для описания равновесия многокомпонентной адсорбции используется нестехиометрическая изотерма Ленгмюра. Массовый баланс в жидкой фазе определяется формулой.

$$D_{Lj}\frac{d^2C_{i,j}}{dz^2} - \nu_j \frac{dC_{i,j}}{dz} - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_{Li}(C_{i,j} - \overline{C}_{pi,j}) = 0; \quad (1)$$

массовый баланс в твердой фазе – формулой:

$$u_{s}\left(\varepsilon_{p}\frac{d\overline{C}_{pi,j}}{dz}+\rho_{p}\frac{dq_{i,j}}{dz}\right)+k_{Lj}(C_{i,j}-\overline{C}_{pi,j})=0;$$
(2)

адсорбционное равновесие – приведенной ниже формулой:

$$q_{i,j}^{*} = \frac{q_{mi}K_{i}\overline{C}_{pi,j}}{1 + \sum_{i=1}^{n}K_{i}\overline{C}_{pi,j}}.$$
(3)

Геометрические и рабочие параметры получены от промышленных нефтеперерабатывающих заводов и перечислены в табл. 1. Расчетные кинетические параметры адсорбции также оцениваются по промышленным данным и приведены там же. Значения прогнозируемой и фактической концентра-

Геометрические параметры	Условия эксплуатации	Параметры модели
$L_{\rm c} = 122.7$ см	$T = 177^{\circ}$ С, $P = 0.88$ МПа	$P_{\rm e} = 2000, d_{\rm p} = 0.92 \text{ MM}$
$d_{\rm c} = 600 {\rm cm}$	t = 111 c	$\varepsilon = 0.39, \rho = 2.25 \text{ r/cm}^3$
Количество колонн = 24	$Q_{\rm D} = 361.8 \text{ m}^3/\text{y}, Q_{\rm E} = 185.1 \text{ m}^3/\text{y}$	$q_{m,\Pi \rm K} = 0.047$ г/г, $K_{\Pi \rm K} = 1.03$ см ³ /мг
Конфигурация = 5/9/7/3	$Q_{\rm F} = 265.0 \text{ m}^3/\text{y}, Q_{\rm R} = 463.7 \text{ m}^3/\text{y}$	$q_{m,\rm MK} = 0.168 {\rm r/r}, K_{\rm MK} = 0.23 {\rm cm}^3 {\rm /mr}$
$L_2/A = 0.56, L_3/A = 1.52$	$Q_{\rm H} = 21.8 \text{ m}^3/\text{y}, Q_{\rm X} = 21.8 \text{ m}^3/\text{y}$	$q_{m,\text{OX}} = 0.160 \text{г/r}, K_{\text{OX}} = 0.23 \text{cm}^3/\text{mr}$
$L_4/A = -0.48$	$Q_{\rm IV} = 1133.0 \text{ m}^{3/4}$	$q_{m,\Im E} = 0.167 \Gamma/\Gamma, K_{\Im E} = 0.23 \text{см}^3/\text{м}\Gamma$
		$q_{m,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi,\Pi$

Таблица 1. Условия эксплуатации и параметры модели псевдодвижущегося слоя

ции ароматических углеводородов C_8 и десорбента *n*-диэтилбензол (ПДЭБ) показаны на рис. 2. Видно, что данная модель хорошо согласуется с производственным процессом. Средние ошибки между спрогнозированными и измеренными значениями составляют 5%, что в основном связано с допущениями, примененными в нашей модели, такими как пренебрежение радиальной диффузией. Эта модель может быть использована для дальнейшей оптимизации.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АЛГОРИТМА МОТLBO

Алгоритм MOTLBO был впервые предложен в публикации Rao и др., он моделирует процессы обучения и изучения между преподавателями и студентами [5]. Усовершенствованный алгоритм MOTLBO можно разделить на четыре части: инициализация, обучение, изучение и обработка альфаограничения.

Инициализация. Все студенты генерируются случайным образом в двумерном пространстве размером $N \times D$, где N – размер совокупности, D – количество субъектов. Процесс генерации можно выразить следующей формулой:

$$x_{(i,j)}^{1} = x_{j}^{\min} + rand \times (x_{j}^{\max} - x_{j}^{\min}).$$
 (4)

После *g* итераций оценку студента по каждому предмету *i* можно рассчитать следующим образом:

$$X_{i}^{g} = [x_{i,1}^{g}, x_{i,2}^{g}, ..., x_{i,D}^{g}].$$
 (5)

Раздел обучения. В разделе обучения выбираются преподаватели из решения Парето с использованием схемы рулетки по значению приспо-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

собленности, определяемому как расстояние до скопления. Процесс выбора можно описать следующим образом:

$$Xnew_i^{g} = Xold_i^{g} + rand \times (X_{teacher}^{g} - TF \times M^{g}), \quad (6)$$
$$M^{g} = [m_1^{g}, m_2^{g}, ..., m_D^{g}].$$

где $Xold_i^g$ и $Xnew_i^g$ обозначают оценку студента *i* до и после изучения, соответственно, m_i^g обозначает средний балл по предмету *j*, M^g обозначает среднюю оценку по всем предметам, $Xold_{teacher}^g$ обозначает чает преподавателя.

Раздел изучения позволяет студентам общаться друг с другом, чтобы улучшить оценку. Для сту-



Рис. 2. Расчетный профиль концентрации жидкой фазы: (а) прогнозируемый; (б) фактический.

дента X_i схема изучения корректируется в соответствии с разницей в оценках между студентом X_i и другим случайным студентом X_h ($h \neq i$). Если $Y_i^g < Y_h^g$, тогда X_i лучше, чем X_h , следовательно, *Хnew* будет стремиться к X_i . Если $Y_i^g > Y_h^g$, тогда *Xnew* будет стремиться к X_h . Схема изучения может быть выражена следующим образом:

$$Xnew_{i}^{g}|_{a} = \begin{cases} Xold_{i}^{g} + rand \times (X_{i}^{g} - X_{h}^{g}), если (Ya_{i}^{g} < Ya_{h}^{g}) \\ Xold_{i}^{g} + rand \times (X_{h}^{g} - X_{i}^{g}) в др. случаях \end{cases}$$
(7)
$$Xnew_{i}^{g}|_{b} = \begin{cases} Xold_{i}^{g} + rand \times (X_{h}^{g} - X_{h}^{g}), если (Yb_{i}^{g} < Yb_{h}^{g}) \\ Xold_{i}^{g} + rand \times (X_{h}^{g} - X_{h}^{g}), если (Yb_{i}^{g} < Yb_{h}^{g}) \\ Xold_{i}^{g} + rand \times (X_{h}^{g} - X_{i}^{g}) в др. случаях \end{cases}$$
(8)

Обработка альфа-ограничения используется в данной статье для решения задачи многокритериальной оптимизации с ограничениями. Этот метод можно выразить следующим образом:

$$x \succ y \Leftrightarrow \begin{cases} F_x \succ F_y \text{ если } (\mu(x), \mu(y) \ge \alpha) \\ F_x \succ F_y \text{ если}(\mu(x) = \mu(y) \\ \mu(x) \ge \mu(y) \text{ в др. случаях} \end{cases}$$
(9)

где F и μ – значения целевой функции и уровень ограничения, соответственно. Если уровни ограничения для x и y равны или удовлетворяют α -ограничению, доминирующие отношения между этими двумя элементами будут определяться целевыми значениями, в противном случае – уровнем ограничения. Этот этап ослабит уровень ограничения и, следовательно, позволит алгоритму сохранить полезную информацию из недопустимых решений во время оптимизации.

Усовершенствованный алгоритм МОТLBO состоит из следующих этапов.

1. Инициализация. Задание размера совокупности (N), количества переменных, целевых показателей и итераций, а также границ решения.

2. *Расчет.* Вычисление значения целевой функции для всех элементов, выполнение ранжирования без доминирования и вычисление расстояния до скопления.

3. *Обучение*. Этап обучения выполняется согласно уравнению (6), что помогает улучшить оценку ученика.

4. *Изучение*. Этап изучения выполняется в соответствии с уравнениями (7) и (8).

5. Выбор. После этапа изучения производится смешивание и оценка $Xnew^{g}|_{a}$, $Xnew^{g}|_{b}$, $Xold^{g}$ для получения новых совокупностей с более высокой оценкой.

6. Итерация. Если количество итераций, g, меньше максимального значения, g = g + 1, процесс вычисления переходит к этапу (3), в противном случае цикл завершается.

Схема тестирования. Чтобы продемонстрировать эффективность улучшенного алгоритма МОТLВО, были выбраны семь тестовых функций СТР1-СРТ6 и ТNК. Кроме того, для сравнения с усовершенствованным МОТLВО использовали алгоритмы МОТLВО и NSGA-II. Возьмем расстояние генерации (GD), чтобы оценить качество решений Парето. Уравнение для GD выглядит следующим образом:

$$GD(P, P^{*}) = \frac{\sqrt{\sum_{v \in P} d(v, P^{*})^{2}}}{|P|},$$
(10)

где P – множество решений Парето, P^* – истинные решения Парето, $d(v, P^*)$ – минимальное расстояние между элементом P и истинным множеством Парето, значение GD предназначено для описания сходимости алгоритма. Это означает, что все результаты оптимизации находятся в истинном множестве Парето, когда GD равно 0. Данное значение отражает отклонение между результатами оптимизации и истинным множеством Парето. Результаты представлены в табл. 2.

В отношении средних значений улучшенный алгоритм MOTLBO может превзойти два других алгоритма оптимизации. Согласно приведенным выше экспериментальным данным можно сделать вывод, что улучшенный алгоритм MOTLBO эффективен для задач многокритериальной оптимизации.

ЗАДАЧА ОПТИМИЗАЦИИ

В процессе очистки ПК эффективность разделения ПДС может быть измерена по нескольким показателям, таким как расход десорбента, выход ПК, чистота ПК и т.д. Однако эти показатели конфликтуют друг с другом, и единственного оптимального решения не существует. Поэтому очень важно оп-

Таблица 2. Сравнение ус	овершенствованного ал	горитма MOTLBO с	: алгоритмами MOTL	.BO и NSGA-II по значе-
нию <i>GD</i>				

_									
Контрольная		Усовершенствова МОТІ	нный алгоритм LBO	MOTLBO		NSGA-II			
_	ТОЧКа	среднее	отклонение	среднее	отклонение	а	среднее	отклонение	a
	CTP 1	1.150E-04	1.895E-05	1.324E-04	1.381E-05	+	6.580E-04	2.834E-04	+
	CTP 2	7.411E-05	1.284E-05	1.135E-04	1.910E-05	+	1.025E-03	4.281E-04	+
	CTP 3	1.789E-03	4.531E-04	2.292E-03	2.654E-04	+	8.661E-03	1.484E-03	+
	CTP 4	1.213E-02	1.475E-03	1.841E-02	5.017E-04	+	2.290E-02	8.461E-03	+
	CTP 5	6.391E-04	9.989E-05	8.025E-04	1.334E-04	+	2.810E-03	1.033E-03	+
	CTP 6	2.605E-04	3.912E-05	4.748E-04	3.582E-05	+	1.827E-03	5.243E-04	+
	TNK	3.918E-04	1.115E-05	3.866E-04	1.326E-05	=	3.762E-04	2.265E-05	=

а "+/=" – критерий (или ранговый знак) Уилкоксона, который является общим символом, указывающим на эффект метода, "+" означает лучше, а "=" означает отсутствие существенной разницы.

тимизировать процесс ПДС, применяя многокритериальный алгоритм.

В данной работе в качестве целевых показателей выбраны минимизация расхода десорбента и максимизация выхода ПК. Применительно к процессу ПДС есть только четыре независимых переменных расхода потока среди всех переменных, $Q_{\rm E}$, $Q_{\rm R}$, $Q_{\rm D}$, $Q_{\rm F}, Q_{\rm I}, Q_{\rm II}, Q_{\rm III}, Q_{\rm IV}$; другими словами, имея четыре определенные переменные, остальные можно вычислить в соответствии с зависимостями между ними. Другая важная переменная – *t*_S – определяет скорость рециркуляции абсорбента и часто корректируется в соответствии с требованиями выхода и чистоты. В этом случае параметры $Q_{\rm E}, Q_{\rm R}$ и $t_{\rm S}$ выбирают в качестве рабочих переменных для оптимизации. Q_{IV} и Q_F – фиксированные переменные. Математическое выражение задачи оптимизации выглядит следующим образом:

Целевые показатели:

$$Max J_1 = rec_\Pi K(Q_E, Q_R, t_S)$$
$$Min J_2 = Q_D(Q_E, Q_R, t_S)$$

С учетом

решения и фиксированных переменных:

$$\begin{split} &110.4s \leq t_{\rm S} \leq 112.2s, \, 435.6 \,\, {\rm m}^3/{\rm y} \leq Q_{\rm R} \leq 463.6 \,\, {\rm m}^3/{\rm y} \\ &175.3 \,\, {\rm m}^3/{\rm y} \leq Q_{\rm E} \leq 205.3 \,\, {\rm m}^3/{\rm y}, \, Q_{\rm F} = 265.0 \,\, {\rm m}^3/{\rm y}, \\ & Q_{\rm IV} = 1000.0 \,\, {\rm m}^3/{\rm y}, \end{split}$$

чистоту и выход ПК можно рассчитать по формуле

$$pur_\Pi K = \frac{C_{PX,E}}{C_{\Pi K,E} + C_{MK,E} + C_{OK,E} + C_{\Im E,E}} \times 100\%, (11)$$

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

$$rec_PK = \frac{C_{PK,E}Q_E}{C_{PK,F}Q_F} \times 100\%.$$
 (12)

ОБСУЖДЕНИЕ ОПТИМИЗАЦИИ

Задача оптимизации решается с применением усовершенствованного алгоритма MOTLBO. Для сравнения в статье приведены результаты оптимизации с использованием алгоритмов NSGA-II и MOTLBO. Как показано на рис. 3, расход десорбента увеличивается с увеличением выхода ПК, что указывает на то, что эти два показателя противоречат друг другу, поэтому получить оптимальное решение для обоих показателей невозможно. По сравнению с NSGA-II, результаты с использованием усовершенствованного алгоритма MOTLBO показывают преимущества как с точки зрения сходимости, так и с точки зрения распределения. При выходе ПК ниже 98.1% оптимизированный расход



Рис. 3. Оптимальные решения по Парето.



Рис. 4. Значения переменных решений.

десорбента, рассчитанный с помощью усовершенствованного алгоритма МОТLВО, ниже, чем при расчете по алгоритму МОТLВО. Когда выход ПК превышает 98.1%, расход десорбента, рассчитанный с помощью улучшенного алгоритма МОТLВО, выше. Однако в промышленности выход ПК всегда регулируется в диапазоне 92–98%, чтобы избежать большого потребления десорбента. Эти результаты показывают, что усовершенствованный алгоритм МОТLВО очень эффективен для оптимизации процесса ПДС.

На рис. 4 показаны значения переменных решений (t_S , Q_E и Q_R), вычисленные с помощью усовершенствованного алгоритма МОТLВО. Было определено, что для получения более высокого выхода ПК требуется увеличить расход экстракта (Q_E) и потребление десорбента. При этом время этапа (t_S) и расход рафината (Q_R) в процессе оптимизации практически не изменяются. Эти результаты дают инженеру руководство по использованию ПДС с различными требованиями к десорбции и выходу ПК, что имеет большое значение для повышения уровня эксплуатации промышленного ПДС слоя при очистке ПК.

Итак, предлагается усовершенствованный алгоритм MOTLBO для оптимизации процесса с ПДС. Алгоритм улучшен путем введения схемы альфаограничения для сохранения важной информации в недопустимом решении, что помогает улучшить сходимость и распределение решений для многокритериальной оптимизации.

Усовершенствованный алгоритм МОТLВО применяется для оптимизации процесса ПДС, используемого для очистки ПК. Оптимизированный результат показывает, что: 1) усовершенствованный алгоритм МОТLВО более эффективен при оптимизации ПДС, чем алгоритмы МОТLВО и NSGA-II; 2) расход десорбента увеличивается с выходом ПК; 3) для достижения более высокого выхода ПК необходимо увеличить расход экстракта, одновременно поддерживая на постоянном уровне время этапа и расход рафината.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Фонда естественных наук Китая(Центр программ фундаментальных наук: № 61988101), Проекта международного (регионального) сотрудничества и обмена № 1720106008 и Фонда естественных наук Китая (№№ 61873093, 61803158).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Zhi Li, ORCID – https://orcid.org/0000-0002-7595-8729

Prof. Weimin Zhong, ORCID – https://orcid. org/0000-0002-4285-4739

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang Z., Mazzotti M., Morbidelli M. Multiobjective optimization of simulated moving bed and varicol processes using a genetic algorithm // J. Chromatogr. A. 2003. V. 989. P. 95–108. https://doi.org/ 10.1016/S0021-9673(02)01802-2
- 2. Yu H.W., Ching C.B. Optimization of a simulated moving bed based on an approximated langmuir model // AICHE

J. 2002. V. 48. P. 2240–2246. https://doi.org/ 10.1002/ aic.690481014

- Kawajiri Y., Biegler L.T. Optimization strategies for simulated moving bed and powerfeed processes // AICHE J. 2006. V. 52. P. 1343–1350. https://doi.org/ 10.1002/aic.10736
- Kurup A.S., Hidajat K., Ray A.K. Optimal operation of an industrial-scale parex process for the recovery of *p*-xylene from a mixture of c₈ aromatics // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 5703–5714. https://doi.org/ 10.1021/ie0488694
- Rao R.V., Savsani V.J., Vakharia D.P. Teaching-learningbased optimization: a novel method for constrained mechanical design optimization problems // Comp. Aided Des. 2011. V. 43. P. 303–315. https://doi. org/10.1016/j.cad.2010.12.015
- Rao R.V., Savsani V.J., Vakharia D.P. Teachinglearning-based optimization: an optimization method for continuous non-linear large scale problems // Inf. Sci. 2012. V. 183. P. 1–15. https://doi.org/10.1016/j. ins.2011.08.006
- 7. *Niknam T*. A new multi objective optimization approach based on tlbo for location of automatic voltage regulators

in distribution systems // Eng. Appl. Artif. Intell. 2012. V. 25. P. 1577–1588. https://doi.org/10.1016/j. engappai.2012.07.004

- Rao R.V., Patel V. Multi-objective optimization of heat exchangers using a modified teaching-learningbased optimization algorithm // Appl. Math. Model. 2013. V. 37. P. 1147–1162. https://doi.org/10.1016/j. apm.2012.03.043
- Nayak M.R., Nayak C.K., Rout P. K. Application of multi-objective teaching learning based optimization algorithm to optimal power flow problem // Procedia Tech. 2012. V. 6. P. 255–264. https://doi.org/10.1016/j. protcy.2012.10.031
- Minceva M., Rodrigues A. Modeling and simulation of a simulated moving bed for the separation of p-xylene // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 3454–3461. https:// doi.org/ 10.1021/ie010095t
- Yang M.L., Wei M., Hu R., Ye Z.C., Qian F. Modeling of the simulated moving bed for xylene separation // J. Chem. Ind. Eng. (China). 2013. V. 64. P. 4335–4341. https://doi.org/10.3969/j.issn.0438-1157.2013.12.010

УДК 546.881+621.899+543.422.3

РАЗРАБОТКА СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ В ПЕРВИЧНЫХ И ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ

© 2021 r. Khaled F. Fawy¹, Aisha I. Al-Sayed^{1,2}, Abubakr M. Idris^{1,3,*}

¹ Department of Chemistry, College of Science, King Khalid University, Abha, 61413 Saudi Arabia ² Chemistry Department, Al-Qunfudhah University College, Umm Al Qura University, Makkah, 28821 Saudi Arabia ³ Research Center for Advanced Materials Science (RCAMS), King Khalid University, Abha, 61413 Saudi Arabia *E-mail: abubakridris@hotmail.com

> Поступила в редакцию 05 августа 2020 г. После доработки 10 сентября 2020 г. Принята к публикации 25 октября 2020 г.

Разработан сверхчувствительный модифицированный каталитический спектрофотометрический метод определения ванадия в смазочных маслах. Метод основан на каталитическом действии ванадия(V) на окисление N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина броматом. Окисленный продукт измеряли спектрофотометрически при 550 нм через 30 мин после начала реакции. Было исследовано тридцать активаторов в различных концентрациях для получения максимальной чувствительности. У 5-сульфосалициловой кислоты в присутствии лимонной кислоты зафиксирована сверхчувствительность с пределами обнаружения и количественного определения 5 и 17 пг/мл, соответственно. Такие значения позволяют напрямую определять ванадий без необходимости предварительного концентрирования. Оптимальные концентрации (ммоль/л) были следующими: 1.50 N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина; 40 бромата; 4.0 5-сульфосалициловой кислоты и 60 лимонной кислоты. Превосходная линейность с коэффициентом корреляции 0.9998 была получена в диапазоне 0.02-0.50 нг/мл. Метод был также точным при относительном стандартном отклонении точности в течение дня и межсуточной (1.6 и 2.6%, соответственно). Метод был применен к различным образцам смазочного масла. Средние значения концентраций (нг/мл) и стандартного отклонения (n = 3) для первичных моторных, гидравлических и трансмиссионных масел составили 19.7 ± 0.27 ; 4.175 ± 0.175 и 10.085 ± 0.16 , соответственно, в то время как для отработанных моторных и трансмиссионных масел они составили 599.77 ± 5.39 и 60.34 ± 2.18, соответственно. Диапазон значений извлечения ванадия в пробах нефти, полученных при добавлении во все образцы, составлял 100.1–103.8%, что свидетельствует о хорошей точности.

Ключевые слова: ванадий, смазочное масло, спектрофотометрия, каталитический, аналитический метод, метод оптимизации, проверка метода

DOI: 10.31857/S0028242121020131

Как и большинство микроэлементов, ванадий играет важную роль в жизни на нашей планете. Ванадий является пятым по распространенности переходным элементом в земной коре и может попадать в окружающую среду в результате таких процессов, как вулканическая активность, выветривание горных пород, лесные пожары и образование морских аэрозолей [1]. Ванадий в следовых количествах необходим для нормального роста клеток; и наоборот, ванадий в больших количествах оказывает токсичное воздействие [2]. В промышленности ванадий используется в качестве антикоррозийного медиатора, стабилизатора, красителя, а также в производстве батарей и на атомных электростанциях [3]. Неконтролируемый выброс ванадия может нанести вред окружающей среде. Таким образом, ванадий является элементом физиологического, промышленного и экологического значения [4].

Сырая нефть содержит несколько микроэлементов, включая ванадий. Соответственно, продукты, полученные из сырой нефти, такие как топливо, смазочные масла, парафины и асфальт, включают эти микроэлементы [5].

Смазочные масла используются в двигателях и турбинах для минимизации износа от трения их движущихся частей, а также для предотвращения коррозии [6]. В то время как некоторые микроэлементы присутствуют в смазочных маслах в виде загрязняющих веществ, другие микроэлементы добавляются в качестве металлоорганических присадок к смазочным маслам для улучшения их характеристик [6, 7]. Присутствие в смазочных маслах некоторых микроэлементов, таких как ванадий, нежелательно, поскольку они могут вызывать образование смол и снижать производительность двигателя. Во время нормальной работы двигатели и турбины изнашиваются, и, следовательно, образуются металлические и металлоорганические частицы, попадающие в смазочные масла [8]. Особое внимание уделяется определению ванадия в смазочных маслах, поскольку он очень агрессивен. Информация о содержании ванадия в смазочных маслах важна для профилактического обслуживания двигателей и турбин, диагностики двигателей и прогнозирования возможных механических отказов [7, 9–11], а также для мониторинга контроля качества масел. С другой стороны, выброс смазочных масел, включая микроэлементы, в окружающую среду создает угрозу для экосистемы [8]. Кроме того, отработанные смазочные масла широко используются в качестве альтернативного источника энергии после их обработки, то есть декантации и/или центрифугирования. Из-за своей неразлагаемости [12, 13], микроэлементы остаются после сгорания топлива и, следовательно, выбрасываются в атмосферу, нанося вред окружающей среде [8]. Поэтому определение содержания микроэлементов в отработанных маслах имеет большое значение для экологического мониторинга.

Среди других микроэлементов количественное определение ванадия в первичных и отработанных смазочных маслах вызывает особый интерес. Трудности этого определения связаны со сложностью масляной матрицы и сверхмалым содержанием ванадия. Для надежных измерений требуется разработка селективных и чувствительных аналитических методов. Доступные в литературе методы включают атомно-абсорбционную спектрометрию [7], атомно-эмиссионную спектрометрию [6], масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой [14] и атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой [9]. Несмотря на

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

то, что все эти методы хорошо зарекомендовали себя с точки зрения селективных и чувствительных элементных измерений, они являются дорогостоящими и, следовательно, могут быть доступны не во всех лабораториях; кроме того, для них требуются газы высокой чистоты. Эти методы являются сложными и требуют постоянного обслуживания высококвалифицированными специалистами [15].

Аппаратура спектрофотометрических методов отличается простотой, экономичностью и доступностью. Тем не менее, предел обнаружения (ПО) прямых измерений на обычном уровне составляет г/л. С помощью развивающихся реакций спектрофотометрия может предложить чувствительные методы, при которых ПО достигает мг/л. Более того, каталитическая реакция может улучшить чувствительность ПО до нг/л, если проведена критическая оптимизация [16]. Было предложено несколько методов определения ванадия с использованием каталитических спектрофотометрических методов ПО от мг/л до нг/л. В этих методах были рассмотрены различные области применения, включая анализ пищевых продуктов [17-19], воды [20-30] и сплавов [21, 31], а также анализ мочи и фармацевтических препаратов [32]. Однако, в литературе не было найдено метода количественного определения ванадия в смазочном масле. Поэтому данное исследование направлено на разработку селективного и сверхчувствительного каталитического спектрофотометрического метода определения ванадия в первичных и отработанных смазочных маслах. Новизна этого метода заключается в достижении уровней пг/л для определения ванадия с помощью спектрофотометрии. Гипотеза, стоящая за этой целью, заключается в использовании максимальных потенциалов активаторов и оптимизации всех параметров, контролирующих чувствительность предлагаемого метода. Несмотря на то, что исследование было направлено на измерение ванадия, эта работа окажет глобальное влияние на разработку дополнительных сверхчувствительных каталитических спектрофотометрических методов для определения содержания и некоторых других микроэлементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб. Три образца первичного смазочного масла, а также два образца отработанного

смазочного масла были отобраны в мастерских по техническому обслуживанию автомобилей в городе Абха, регион Асир, Саудовская Аравия. Все образцы были произведены в Саудовской Аравии. Образец первичного смазочного масла для дизельных двигателей транспортных средств, который имеет коммерческое название SAMA Super Plus 1®, был изготовлен на заводе смазочных масел SAMA Аль-Хурия. Два образца первичного смазочного масла для трансмиссий (TITAN SUPERGEAR S®) и гидравлики (Titan Superhydraulic S®) дизельных автомобилей были изготовлены компанией Alhamrani-Fuchs Petroleum Saudi Arabia Ltd. по лицензии FUCHS®, Германия. В настоящей работе были исследованы два образца отработанного смазочного масла, которые были произведены компанией Sunny-Nissan. Образцы включали моторное масло для дизельных автомобилей, которое отработало 3000 км за 3 месяца, и смазочное масло для трансмиссий дизельных автомобилей, которое отработало 100000 км за 4 года.

Приготовление реагентов. Бидистиллированная деионизированная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм/см использовалась для приготовления реагентов и образцов. Стандартный раствор ванадия 1 мкг/мл еженедельно готовили путем разбавления 1000 мкг/мл исходного стандартного раствора, поставляемого Fluka, Швейцария. Соответственно ежедневно готовили стандартный раствор ванадия с концентрацией 1 нг/мл. Все стандартные растворы были сохранены в тефлоновых бутылях NalgeneTM, чтобы избежать потери или изменения концентраций. Ежедневный свежий раствор 0.01 моль/л N,N-диэтил-*n*-фенилендиаминсульфата (N.N-диэтил-*n*-фенилендиамина) был приготовлен из первичного материала, поставляемого Fluka, Швейцария. Из-за чувствительности реагента к аэробному окислению приготовленный раствор хранили в бутылке из желтого стекла при 4°С. Броматный раствор 0.2 моль/л готовили из соли бромата натрия, поставляемой Sigma-Aldrich, США. Смесь 0.2 моль/л раствора лимонной кислоты и 0.04 моль/л раствора 5-сульфосалициловой кислоты получали из исходных материалов, поставляемых Fluka, Швейцария и BDH, Poole, Великобритания, соответственно. рН доводили до оптимального значения 3.2 ± 0.02 , используя 0.01 моль/л раствора гидроксида натрия, приготовленного из исходного материала, поставляемого Fluka, Швейцария. Рабочие растворы исследуемых чужеродных ионов (Na⁺, K⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, SO₄²⁻, NO³⁻, Mg²⁺, Cl⁻, PO₄³⁻, Ca²⁺, I⁻, Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Al³⁺, Bi³⁺, As³⁺, Se⁴⁺, Br⁻, NO²⁻, Fe³⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, S₂O₃⁻², HSO₄⁻, Sr²⁺, S²⁻, Cr³⁺, Cr⁶⁺, Co²⁺, Mo⁶⁺, Sn²⁺ и Au³⁺) получали разбавлением их исходных растворов (концентрация 1000 мг/л), поставляемых компанией Fluka, Швейцария.

Приборы и инструменты. В данном исследовании использовался откалиброванный двухлучевой УФ-видимый спектрофотометр (Shimadzu UV-1601, Киото, Япония). Система оснащена термоэлектрическим регулятором температуры (CPS 240A) и согласованными кварцевыми ячейками объемом 3 мл и длиной 10 мм. Для точной доставки реагентов использовали калиброванные пипетки объемом 10-100 мкл и 100-1000 мкл (Eppendorf, Германия). Калиброванный рН-мВметр (HANNA 211, Италия), совмещенный со стеклянным электродом и датчиком температурной компенсации, использовали для измерения рН. Буферный раствор регулировали с точностью ± 0.02. Для озоления проб смазочного масла использовали программируемую муфельную печь (Lenton, Англия), оснащенную фарфоровыми тиглями Ø 60 мм (Marienfeld, Чехия). Для подачи сверхчистой воды использовалась система очистки воды, состоящая из дистиллятора двойной дистилляции (GFL 2012, Германия) и деионизатора (Barnstead NanoPure Diamond, США). Всю стеклянную посуду и бутыли для хранения замачивали в 10% растворе азотной кислоты на ночь с последующей промывкой водой перед использованием.

Обработка и растворение образцов. Метод мокрого озоления, описанный в [33], применялся для обработки первичных и отработанных образцов смазочного масла. В сухом фарфоровом тигле 750 мкл серной кислоты (чистота 95–98%, фармацевтическая, Panreac, Испания) добавляли к точно взвешенному образцу, т.е. к 1.5 г образцов первичного смазочного масла и 0.5 г образцов использованного смазочного масла. Все образцы осторожно нагревали на горячей плите почти до высыхания, избегая потери содержимого образца из-за разбрызгивания. Затем температуру повышали до полного высыхания образцов. Образцы подвергали озолению в программируемой муфельной печи при



Рис. 1. Предлагаемый механизм окисления N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина.

425°С в течение 6 ч, а затем при 550°С в течение 2 ч со скоростью нагрева 3°С/мин. После охлаждения остаток золы растворяли 500 мкл азотной кислоты (чистота \geq 69%, ACS reagent, Sigma-Aldrich, Германия) при перемешивании на магнитной мешалке до полного растворения. Растворенный остаток разбавляли до объема менее 25 мл или 100 мл первичного и использованного смазочного масла, соответственно, при нагревании и перемешивании в течение 20 мин. После охлаждения до комнатной температуры разбавленный образец фильтровали с использованием промытой фильтровальной бумаги (Whatman[®] № 42). pH фильтрата доводили до рекомендуемого рН гидроксидом натрия. После этого раствор доливали до отметки калиброванной мерной колбы. Концентрация ванадия была окончательно измерена согласно предложенной аналитической методике, как описано ниже.

Аналитическая процедура. Каждый рабочий стандартный раствор, раствор образца и реагент помещали в виалу и позволяли термически уравновеситься на цифровой водяной бане в течение 10 мин при 35° C ± 0.1°C. Объем раствора образца, содержащий количество ванадия равное или меньшее 0.15 нг, был доставлен в ячейку, отрегулиро-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

ванную на $35^{\circ}C \pm 0.1^{\circ}C$. Добавляли воду для доведения объема до 1050 мкл. После этого добавляли 900 мкл 0.2 моль/л буфера с последующим добавлением 450 мкл 0.01 моль/л N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина. Смесь оставляли на 2 мин для достижения теплового равновесия. Затем добавляли 600 мкл 0.2 моль/л бромата. Наконец, через 30 мин измеряли оптическую плотность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования. Ванадиевый каталитический механизм реакции ариламинов, таких как N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина, с галатами, такими как бромат, ранее предлагался в два этапа (рис. 1) [34]. На первом этапе N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина окисляется с образованием *n*-полухинондиимина, а ванадий(V) восстанавливается до ванадия(IV). На второй стадии *n*-полухинондиимин дополнительно окисляется до *n*-хинондиимина броматом, а ванадий(IV) окисляется до ванадия(V). *n*-Полухинондиимин представляет собой красный свободный радикал-катион с максимальными пиками поглощения при 510 и 550 нм [35]. В текущем исследовании длина волны 550 нм, на которой регистрируется немного боль-



Рис. 2. Влияние рН на реакцию окисления; A_c : поглощение катализируемой реакции и A_u : поглощение некаталитической реакции.

шее поглощение, чем при 510 нм, была установлена в качестве оптимальной. Максимальное поглощение было получено через 30 мин.

Предложенный метод оптимизирован на основе одномерного метода. Оптимизацию проводили для получения максимального поглощения каталитической реакции (A_c) , то есть в присутствии ванадия, и минимального поглощения некаталитической реакции (A_{u}) , то есть в отсутствие ванадия (контрольный образец). Соответственно, Ас выражает выявляемость ванадия, тогда как А₁₁ выражает холостой эффект. Был проведен экспериментальный анализ воздействия параметров, которые, как предполагается, контролируют эти две реакции оптимизации, включая pH, температуру, концентрацию N,N-диэтил-п-фенилендиамина и концентрацию брома, а также наличие активаторов и их концентраций. Чувствительность измерений ванадия выражалась вычитанием $A_{\rm c} - A_{\rm u}$.

Влияние рН и лимонной кислоты. Предварительные эксперименты по изучению рН показали, что изучаемая реакция протекает в сильнокислой среде. В частности, наиболее подходящий диапазон рН для окисления N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина составлял 2–4. Следовательно, для буферизации реакционной среды использовали лимонную кислоту. Примечательно, что лимонная кислота, как было обнаружено, повышает селективность предложенного метода, что объясняется ее ролью в качестве маскирующего агента для нескольких



Рис. 3. Влияние концентрации лимонной кислоты на реакцию окисления; A_c : поглощение катализируемой реакции и A_u : поглощение некаталитической реакции.

чужеродных ионов [36]. Как показано на рис. 2, влияние pH на A_c увеличилось с 2.2 до 2.8, а затем снизилось до 4.0. Было обнаружено, что влияние pH на A_u непрерывно снижалось с 2.2 до 4.0. Это означает, что pH = 2.8 обеспечивает максимальную выявляемость ванадия, а pH = 4.0 дает минимальный холостой эффект. В результате кривая $A_c - A_u$ (рис. 2) имеет форму колокола. Чтобы охватить два противоречивых ответа, оптимальным был установлен pH = 3.2.

С другой стороны, влияние концентрации лимонной кислоты исследовали в диапазоне 0.02-0.12 моль/л (рис. 3). Было обнаружено, что концентрация лимонной кислоты с 0.02 до 0.08 моль/л с последующим снижением до 0.012 моль/л резко увеличивала A_c . Для A_u наблюдалось плавное непрерывное увеличение под действием концентрации лимонной кислоты. Следовательно, 0.06 моль/л лимонной кислоты была принята в качестве оптимальной концентрации для поддержания наивысшего значения чувствительности и умеренного холостого опыта, в дополнение к разумному буферному действию.

Действие активаторов. Известно, что использование активаторов при разработке реакций перспективно для повышения чувствительности и селективности каталитических аналитических методов. В настоящем исследовании были изучены 28 активаторов, включая поверхностно-активные и неповерхностно-активные вещества. Исследуемые

РАЗРАБОТКА СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ... МЕТОДА

Airtupeton	Концентрация,	Поглощение (А ₃₀)			
Активатор	ммоль/л	A _c	A _u	$A_{\rm c} - A_{\rm u}$	
 Твин 20ª	- 1.0	0.287 0.280	0.100 0.096	0.187 0.184	
T 402	2.5	0.286	0.113	0.173	
ТВИН 40"	0.2 0.5	0.437	0.178	0.239 0.286	
Твин 60а	1.0	0.973	0.725	0.248 0.223	
	2.5	0.420	0.172	0.248	
Івин 80"	1.0 2.5	0.473	0.202	0.271 0.181	
Тритон X-100 ^a	1.0	0.277	0.087	0.190	
Тритон X- 305 ^a	2.5	0.277	0.105	0.174 0.167	
Тритон X – 405 ^a	2.5 1.0	0.264 0.275	0.098 0.092	0.166 0.183	
Додецилсульфат натрия ^б	2.5 1.0	0.263 0.247	0.102 0.091	0.161 0.156	
Терадецилтриметиламмоний гидросульфат ^в	2.5	0.090	0.062	0.028 0.148	
Гексалениятриметиламмоний гилросуль фат ^в	2.5	0.321	0.126	0.195	
Гексадециятриметияаммонии гидросуявфат	2.5	0.394	0.127	0.207	
Бензилдиметилгексадециламмония хлорид ^в	1.0 2.5	0.300 0.318	0.119 0.127	0.181 0.191	
Бензилдиметилтетрадециламмония хлорид ^в	1.0	0.284	0.098	0.186	
Бензилдиметилдодециламмония хлорид ^в	2.5 1.0	0.260	0.111	0.149	
Тетрадецилтриметиламмоний хлорид ^в	2.5 1.0	0.288 0.315	0.106 0.111	0.182 0.204	
Цетилтриметиламмоний хлорид ^в	2.5 1.0	0.337 0.243	0.125 0.095	0.212 0.148	
Гексаленилпирилиния хлорил ^в	2.5 1.0	0.240 0.294	0.101	0.139 0.183	
$T_{\text{orb}} = T_{\text{orb}} = T_{$	2.5	0.289	0.140	0.149	
теградецилтриметиламмония оромид (ТТАВ)	1.0	0.488	0.170	0.318	
Гексалениятриметиламмония бромил (СТАБ) ^в	2.5	$0.745 \\ 0.404$	0.447	0.298	
recorded with the second second (C111D)	0.5	0.512	0.169	0.343	
	1.0 2.5	0.651	0.295	0.356 0.279	
5-Сульфосалициловая кислота	1.0	0.368	0.115	0.253	
	$\frac{2.0}{4.0}$	0.425	0.137	0.288	
	6.0	0.590	0.208	0.382	
Салициловая кислота	1.0	0.375	0.235	0.373	
Винная кислота	2.5	0.455	0.157	$0.298 \\ 0.207$	
	2.5	0.330	0.137	0.193	
Янтарная кислота	1.0 2.5	0.275	0.091	0.184 0.178	
Ортоборная кислота	1.0	0.273	0.089	0.184	
Мочевина	2.5 1.0 2.5	0.335	0.102	0.209	
Тиомочевина	1.0	0.255	0.198	0.057	
Никотиновая кислота	2.5 1.0 2.5	0.200	0.191	0.125	
Глицин	2.5 1.0	0.207	0.082	0.125 0.121	
Аланин	2.5	0.169	0.080	0.089 0.127	
аланин	2.5	0.204	0.089	0.127	

Таблица 1. Влияние различных активаторов на реакционную систем	y
--	---

^а Неионные ПАВ.

бАнионные ПАВ.

^в Катионные ПАВ.



Рис. 4. Влияние концентрации N,N-диэтил-n-фенилендиамина на реакцию окисления; A_c : поглощение катализируемой реакции и A_u : поглощение некаталитической реакции.

активаторы были классифицированы, как описано в табл. 1. Были исследованы различные концентрации каждого активатора для получения максимального значения A_c с учетом A_u . Полученные результаты представлены в табл. 1.

Результаты показывают, что 5-сульфосалициловая кислота проявляет наивысший эффект активации, за ней следуют бромидные соли тетрадецилтриметиламмонийбромида (ТТАБ) и гексадецилтриметиламмонийбромида (СТАБ). Таким образом, активатор 5-сульфосалициловая кислота считалась лучшим активатором при концентрации 4 ммоль/л.

Высокий активирующий эффект катионных поверхностно-активных веществ ТТАБ и СТАБ можно объяснить организованной средой мицелл, которая образована агрегацией заряженных органических молекул поверхностно-активного вещества при концентрации, превышающей критическую концентрацию мицелл. Электростатические и гидрофобные взаимодействия между некоторыми или всеми реагентами и зарядами внешней сферы мицеллярной поверхности (псевдофаза) усиливают столкновения между молекулами реагентов, что приводит к увеличению скорости реакции [24, 37, 38]. Несмотря на значительное улучшение чувствительности, ТТАБ и СТАБ вызывают образование пены, что отрицательно сказывается на точности метода.



Рис. 5. Влияние концентрации бромата на реакцию окисления; A_c : поглощение катализируемой реакции и A_u : поглощение некаталитической реакции.

С другой стороны, помимо своей роли в буферизации реакционной среды и улучшении селективности метода, лимонная кислота также улучшает чувствительность метода. Основываясь на вышеупомянутом механизме реакции N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина, лимонная кислота активирует выбранную реакцию на своей первой стадии, а 5-сульфосалициловая кислота активирует выбранную реакцию на второй стадии посредством образования комплекса с переносом заряда с V(V) и бромата [34]. В результате скорость общей каталитической реакции контролируется комбинацией 5-сульфосалициловой кислоты с лимонной кислотой, что обеспечивает сверхчувствительность метода.

Влияние концентрации N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина. На рис. 4 показано, что A_c увеличивается с увеличением концентрации N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина. Для A_c наблюдалось резкое увеличение с 0.25 до 1.50 ммоль/л с последующим плавным увеличением до 4.00 ммоль/л. В отличие от A_c , наблюдалось плавное увеличение содержания A_u с 0.25 до 4.00 ммоль/л. Для получения максимального A_c , помимо умеренного содержания A_u , которое обеспечивает хорошую точность, оптимальной считалась концентрация N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина 1.5 ммоль/л. Для получения максимального A_c , помимо умеренного содержания A_u , обеспечивающего хорошую точнось содержания A_u , обеспечивающего хорошую

точность, оптимальной считалась концентрация N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина 1.5 ммоль/л.

Влияние концентрации бромата. Тенденции влияния концентрации бромата на A_c , A_u и A_c-A_u (рис. 5) были в значительной степени аналогичны таковой для концентрации N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина (рис. 4). Следовательно, концентрация бромата 0.05 моль/л является подходящей как для A_c , так и A_u .

Влияние температуры. На рис. 6 видно, что A_c резко увеличилось при увеличении температуры с 25 до 40°С с небольшим увеличением при повышении температуры до 45°С. Напротив, A_u плавно и непрерывно увеличивалось при повышении температуры от 25 до 45°С. В результате A_c-A_u постепенно увеличивался при повышении температуры от 25 до 40°С, а затем плавно уменьшалось при повышении температуры до 45°С. Поэтому, чтобы избежать испарения, которое может отрицательно повлиять на точность метода при сохранении приемлемой чувствительности, рекомендуемая температура составила 35°С.

Влияние чужеродных ионов. Влияние чужеродных ионов на ванадий(V), которые обычно присутствуют в смазочных маслах, было изучено с использованием 0.1 нг/мл ванадия(V). В табл. 2 приведены допустимые пределы для более чем 35 чужеродных ионов. Допустимый предел определяется как максимальная концентрация чужеродного иона, которая изменяет поглощение катализируемой реакции на 5% или меньше. Результаты измерений показали, что самая высокая концентрация чужеродных ионов превышала концентрацию ванадия(V) в 200 раз. Этот результат отражает высокую избирательность предложенного метода.

Аналитические показатели. Предложенный метод был апробирован в соответствии с рекомен-



Рис. 6. Влияние температуры на реакцию окисления; A_c : поглощение катализируемой реакции и A_u : поглощение некаталитической реакции.

дациями Международного союза теоретической и прикладной химии [39]. Относительно широкий диапазон (0.02–0.5 нг/мл) был получен с использованием восьми калибраторов, т.е. 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.25, 0.30, 0.40 и 0.50 нг/мл. Калибровочное уравнение, основанное на линейном регрессионном анализе данных о концентрации-поглощении методом наименьших квадратов, было следующим: «A = 1.1223C + 0.1833», где A – оптическая плотность окисленной формы N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина, а C – концентрация ванадия(V) (мг/л). Коэффициент корреляции калибровочного уравнения составил 0.9998, что указывает на превосходную линейность.

Предел обнаружения (ПО) был рассчитан на основе (3×SD/m), в то время как предел количественного определения (ПКО) был рассчитан на основе (10×SD/m); где SD – стандартное отклонение на пересечении аналитической кривой, а m – наклон

Таблица 2. Допустимые пределы чужеродных ионов при определении 0.1 нг/мл ванадия(V)

Допустимый предел, мг/л	Чужеродные ионы
> 500	$Na^+, K^+, Ba^{2+}, Mn^{2+}, SO_4^{2-}, NO^{3-}$
≥ 100	Mg ²⁺ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻
> 50	Ca ²⁺
> 10	I-
≥ 1	Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Al ³⁺ , Bi ³⁺ , As ³⁺ , Se ⁴⁺ , Br ⁻ , NO ²⁻
≥ 0.1	$Fe^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}$
≥ 0.02	Ag ⁺ , S ₂ O ₃ ⁻² , HSO ₄ ⁻ , Sr ²⁺ , S ²⁻ , Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺ , Co ²⁺ , Mo ⁶⁺ , Sn ²⁺ , Au ³⁺

	Средняя концентрация ванадия(V), нг/г				
Тип образца		добавленная	найденная ^а \pm SD	DSD 0/	восстановление,
		сумма	(<i>n</i> = 3)	KSD, %	%
Первичное смазочное	Гидравлическое	—	4.17 ± 0.17	4.18	_
масло					
		16.58	20.97 ± 0.29	1.38	101.3
	Моторное	_	19.70 ± 0.16	0.83	_
		16.6	36.35 ± 0.25	0.68	100.3
	Трансмиссионное	_	10.08 ± 0.16	1.61	_
		16.66	27.19 ± 0.23	0.83	102.7
Отработанное смазочное	Моторное	_	599.77 ± 5.39	0.90	_
масло	_				
		195	791.64 ± 4.81	0.61	98.4
	Трансмиссионное	_	60.34 ± 2.18	3.61	_
		194.8	262.37 ± 6.67	2.54	103.7

Таблица 3. Применение каталитического спектрофотометрического метода определения ванадия(V) в смазочных маслах

^а Средняя концентрация ванадия для анализа 3 повторных проб в 2 различных объемах, взятых из экстракта.

калибровочной кривой. Полученные ПО и ПКО составили 0.005 и 0.016 нг/мл, что свидетельствует о сверхчувствительности предложенного метода.

Также была оценена суточная и межсуточная точность метода. В то время как первая проверялась путем анализа семи растворов образцов в течение дня, вторая проверялась путем анализа пяти растворов образцов за пять последовательных дней. Точность выражалась в относительном стандартном отклонении (RSD %). Предлагаемый метод показал хорошую точность на обоих уровнях, то есть (RSD 1.2%) и (RSD 2.6%) соответственно. Возможная погрешность метода оценивалась с использованием подхода, основанном на всплеске и восстановлении, как описано в разделе о применении метода ниже.

Применение метода. Предлагаемый метод был применен к трем различным типам исходных смазочных масел и двум различным отработанным смазочным маслам. Содержание ванадия(V), а также значения извлечения с использованием подхода, основанного на всплеске, представлены в табл. 3. Результаты показывают, что концентрации ванадия(V) следовали в порядке убывания: отработанное моторное масло > отработанное трансмиссионное масло >> исходное моторное масло > исходное трансмиссионное масло > исходное гидравлическое масло. Высокая концентрация ванадия(V) в образцах отработанного масла объясняется выщелачиванием ионов через смазочные масла, образующиеся при фракционировании с металлическим оборудованием в условиях высокой температуры и давления. Также получены низкие значения стандартного отклонения относительно средних значений, что указывает на хорошую воспроизводимость, и согласуется с результатами точности метода.

Сравнительное исследование. Новый метод, предложенный в данном исследовании, сравнивали с другими каталитическими спектрофотометрическими методами определения ванадия. В обзоре перечислено 18 методов [17-19, 20-32, 40], табл. 4. Видно, что для определения ванадия был предложен широкий спектр субстратов. Можно заметить, что за исключением N,N-диэтил-*n*-фенилендиамина, предложенного в данном исследовании, а также 2,3,4-тригидроксибензойной кислоты [28] и N-метил-коричной гидроксамовой кислоты [32], все субстраты были красителями [17-19, 20-27, 29-31, 40] (например, азо-красители, триарилметаны, оксазины, фенотиазины и т.д.), которые считаются более токсичными и потенциально опасными для окружающей среды, по сравнению с другими субстратами. Кроме того, методы на основе красителей более чувствительны к рН, что облегчает протонирование/депротонирование и вызывает сдвиг длины волны поглощения и, следовательно, влияет на точность метода. Примечательно, что аминный

Таблица 4.	Сравнительное	исследование	некоторых	параметров	текущего	метода	с другими м	етодами,	описанными
в литератур	e								

Виды ванадия	Индикатор реакции	Активатор	CR ^a	ПОб	RSD% ^B	Чужеродные ионы	Применение	Ссылка
V(IV).	Метилтимоловый	_	1.0-150	0.5.	2.80	Ag^+ , Hg^{2+} .	Сухое молоко.	[27]
V(V)	синий и бромат		5.0-100	3.8		$S_2O_2^{2-}$, I ⁻ , NO ₂	рис и вода	L 'J
V(IV), V(V)	SPADNS и бромат	-	1.0–200 5.0–150	0.7, 3.5	2.80	$Ag^+, Hg^{2+}, S_2O_2^{2-}, I^-, NO_2^{-}$	Сухое молоко, рис и вола	[27]
V(V)	Тионин и бромат	-	0–500	10	2.00	$Fe^{3+}, Al^{3+}, NO_{2}^{-}$	Стали	[40]
V(IV)	Щелочной синий и бромат	_	100–6000	40	3.47	I^- , SCN ⁻ , Cr ³⁺	Речная вода, сплавы, синте- тические образны	[31]
V(V)	Понсо С и пере- кись водорода	_	2–400	0.4	2.00	Al ³⁺ , Pb ²⁺ , Ag ⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , IO^{-} IO^{-} Fe ³⁺	Водопроводная вода и сточные воды	[20]
V(V)	DBM-Arsenazo и бромат	Лимонная кислота	0–20	0.003	0.28	$\begin{array}{c} \text{Cu}^{2+}, \text{La}^{3+}, \\ \text{Y}^{3+}, \text{I}^{-}, \text{Ce}^{4+}, \\ \text{Eu}^{3+}, \text{Th}^{4+} \end{array}$	Сталь и разные продукты питания	[28]
V(V)	Понсо Ксилидин и бромат	SSA	1–15	0.46	3.70	Сr ⁶⁺ и Hg ²⁺	Водопроводная вода и вода в бутылках	[32]
V(V)	Виктория голубой В и бромат	ТритонХ-100	1–250	0.42	2.40	I-	Пресная вода	[33]
V(V)	оксалат малахи- тового зеленого и бромат	ТритонХ-100	1–100	0.71	2.60	Rh ³⁺ , Ru ³⁺ , Mo ⁶⁺	Пресная вода	[34]
V(V)	Кумассив фио- летовый R150 и бромат	_	20–300	8	2.80	Ru ³⁺ , I [−]	Пресная вода	[35]
V(V)	RAWL и бромат	Лимонная кислота	0–70	0.407	1.25	Fe ³⁺ , Cu ²⁺	Пресная вода и морская вода	[36]
V(V)	Янус зеленый и бромат	_	0.5–150	0.11	1.22	Ca ²⁺ , As ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , NO ^{2–} , Cl [–] , Br [–] , l [–]	разные продук- ты питания	[29]
V(V)	Целестин синий и бромат	Лимонная кислота	25–1250	6.8	3.75	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , CrO ₄ ²⁻	Речная вода, озерная вода и водопроводная вода	[37]
V(IV), V(V)	2,3,4-тригидрокси- бензойная кислота и бромат	_	0–0.60	0.011	2.49	Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Дождевая вода, рис и пшеница	[38]
V(V)	ТНАРРН и пере- кись водорода	_	20–120	_	0.56	Вг [−] ; цитрат; EDTA; окса- лат; фосфат, тартрат	Почва, вода, листья табака и сплав	[20]
V(V)	Азорубин S и бромат	_	$2.0 \times 10^{3} - 1.05 \times 10^{3}$	0.013	6.87	IO ₃	Грунтовая вода	[39]
V(IV)	Кумасси брилли- антовый синий R 250 (CBB +) и бромат	СТАБ	10-1.600	3.8	3.40	Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	Пресная вода	[40]
	·							·

Виды	Индикатор	Активатор	CR ^a	ПОб	RSD% ^B	Чужеродные	Применение	Ссылка
ванадия	реакции	rikinbulop	en	110	RSD /0	ИОНЫ	ripimenenne	CODIJIKU
V(V)	N-метил-коричная	—	200-	100	0.76	Sn ²⁺ , PO ₄ ^{3–} ,	Пресная вода,	[41]
	гидроксамо-		10000			$Mo^{6+}, Co^{3+},$	почва, моча,	
	вая кислота					Bi ³⁺ , Ba ²⁺ ,	фармацевтика и	
	(N-MCHA)					Fe^{3+}, BO_3^{3-}	стали	
V(V)	N,N-диэтил- <i>n</i> -	5-сульфо-	0.02-0.50	0.005	1.60	_	Первичные и	Насто-
	фенилендиамин	салициловая					отработанные	ящая
		кислота					смазочные масла	работа

Таблица 4. (продолжение)

^а Диапазон калибровки (нг/мл).

^бПредел обнаружения (нг/мл).

^в Относительное стандартное отклонение (%) суточной точности.

субстрат, предложенный в настоящем исследовании, легко окисляется (потенциал восстановления $E_0 = -0,764$) в необратимой реакции, образуя стабильное соединение, приводящее к хорошей точности. Кроме того, использование в качестве субстрата N-метилциннамогидроксамовой кислоты отличается хорошей селективностью, поскольку она считается хорошим хелатирующим агентом с металлами [32]. В нескольких методах лимонная кислота была почти обычным активатором. За исключением текущего метода, ни в одном из методов не использовали 5-сульфосалициловую кислоту в качестве активатора. Низкий диапазон калибровки предлагаемого метода (0.02-0.50 нг/мл) оказался сопоставимым только с одним – 0–0.60 нг/мл [28], в то время как в других методах говорилось о большом диапазоне калибровки. Примечательно, что в предлагаемом методе зарегистрирован самый низкий ПО, за исключением одного метода [18], что подтверждает его сверхчувствительность. С другой стороны, суточная точность всех методов, включая предлагаемый, имеет значения RSD <5%. Этот результат говорит о том, что все методы являются точными, что объясняется простотой спектрофотометрических методов. Что касается селективности метода, все описанные методы показали влияние нескольких катионов и анионов, включая металлы, неметаллы и группы. Большинство из этих мешающих факторов были исследованы с использованием предлагаемого метода, и сообщений о влиянии ванадия(V) не было. Этот результат указывает на то, что предлагаемый метод более избирательный, чем другие.

Таким образом, в этой статье описывается оп-

тимизация, проверка и применение нового каталитического спектрофотометрического метода для определения ультра-следового количества ванадия в смазочных маслах. Исследование показало, что среди 28 активаторов 5-сульфосалициловая кислота имеет самую высокую чувствительность, что приводит к пределу обнаружения на уровне нг/мл. Кроме того, использование 5-сульфосалициловой кислоты повысило селективность предложенного метода, поскольку не было зарегистрировано значительного влияния 35 ионов. Примечательно, что лимонная кислота играет первостепенную роль в буферизации среды реакции, способствуя повышению как активации, так и селективности метода. Удовлетворительное восстановление по предлагаемому методу было получено для количественного определения ванадия(V) в исходных и отработанных смазочных маслах. Поскольку предлагаемый метод отличается сверхчувствительностью и хорошей селективностью, его можно рекомендовать для анализа окружающей среды, пищевых продуктов и в промышленности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность Исследовательскому центру перспективных материалов Университета Короля Халида, Саудовская Аравия, за поддержку (номер премии 001/20).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Khaled F. Fawy, Dr. ORCD-https://orcid.org/0000-0002-7880-9438

Aisha I. Al-Sayed, Ms. ORCD – https://orcid. org/0000-0002-7076-604X

Abubakr M. Idris, Prof. Dr., ORCD – https://orcid. org/0000-0003-4038-4769

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Genç F., Milcheva N.P., Hristov D.G., Gavazov K.B. A simple cloud point extraction-spectrophotometric method for total vanadium determination using 4-(2-thiazolylazo) resorcinol and H₂O₂ // Chem. Pap. 2020. V. 74. P. 1891–1901. https://doi.org/10.1007/ s11696-019-01038-8
- Maraschi F., Rivagli E., Sturini M., Speltini A., Profumo A., Caratto V. Solid-phase extraction of vanadium(v) from tea in fusions and wines on immobilized nanometer titanium dioxide followed by ICP-OES analysis // Arabian J. Chem. 2019. V. 12. № 8. P. 1902–1907. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.005
- Ali J., Tuzen M., Kazi T.G. Green and innovative technique develop for the determination of vanadium in different types of water and food samples by eutectic solvent extraction method // Food Chem. 2020. V. 306. P. 125638. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125638
- Stefanova-Bahchevanska T., Milcheva N., Zaruba S., Andruch V., Delchev V., Simitchiev K. A green cloudpoint extraction-chromogenic system for vanadium determination // J. Molec. Liquids. 2017. V. 248. P. 135–142. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.046
- Souza V.S., Teixeira L.S., Korn M.G.A., Cerqueira U.M., Bezerra M.A. Determination of total contents and volatile and non-volatile fractions of nickel and vanadium in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsionbreaking // Fuel. 2019. V. 242. P. 479–486. https://doi. org/10.1016/j.fuel.2018.12.129
- Virgilio A., Nóbrega J.A., Jones B.T., Donati G.L. Chemical modification in atomic emission: determination of V in lubricant oils by tungsten coil atomic emission spectrometry // Microchem. J. 2014. V. 115. P. 58–62. https://doi.org/10.1016/j.microc.2014.02.011
- Filho V.R.A., Neto J.a.G. Evaluation of lubricating oil preparation procedures for the determination of Al, Ba, Mo, Si and V by high-resolution continuum source faas // Anal. Sci. 2009. V. 25. № 1. P. 95–100. https://doi. org/10.2116/ANALSCI.25.95

- Carballo S., Terán J., Soto R., Carlosena A., Andrade J., Prada D. Green Approaches to determine metals in lubricating oils by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) // Microchem. J. 2013. V. 108. P. 74–80. https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.01.002
- 9. Souza R.M., da Silveira C.L.P., Aucelio R.Q. Determination of refractory elements in used lubricating oil by icpoes employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards // Anal. Sci. 2004. V. 20. № 2. P. 351–355. https://doi. org/10.2116/analsci.20.351
- Amorim F.A., Welz B., Costa a.C., Lepri F.G., Vale M.G.R., Ferreira S.L. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques // Talanta. 2007. V. 72. № 2. P. 349–359. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.015
- He W-y., Wang K-p., Yang J-y. Spectrophotometric methods for determination of vanadium: a review spectrophotometric methods for determination of vanadium: a review // Toxicol. Environ. Chem. 2018.
 V. 100. № 1. P. 20-31. https://doi.org/10.1080/027722 48.2018.1428325
- Idris A.M., Said T.O., Brima E.I., Sahlabji T., Alghamdi M.M., El-Zahhar A.A., Arshad M., El Nemr A.M. Assessment of contents of selected heavy metals in street dust from khamees-mushait city, saudi arabia, using multivariate statistical analysis, *cis* mapping, geochemical indices and health risk // Fresen. Environ. Bull. 2019. V. 28. № 8. P. 6059–6069.
- Ali A.Y., Idris A.M., Eltayeb M.A., El-Zahhar A.A., Ashraf I. Bioaccumulation and health risk assessment of toxic metals in red algae in sudanese red sea coast // Tox. Rev. 2020, in press. https://doi.org/10.1080/15569 543.2019.1697886
- Giusti P., Ordóñez Y.N., Lienemann C.P., Schaumlöffel D., Bouyssiere B., Lobiński R. µFlow-injection–ICP collision cell ms determination of molybdenum, nickel and vanadium in petroleum samples using a modified total consumption micronebulizer // J. Anal. Atom. Spectr. 2007. V. 22. № 1. P. 88–92. https://doi.org/10.1039/ B611542J
- Idris A.M., Alnajjar A.O., Alkhuraiji T.S., Fawy K.F. Long-term stability test of elemental content in new environmental certified reference material candidates using ICP OES and ICP-SFMS // Tox. Rev. 2020, in press. https://doi.org/10.1080/15569543.2019.1617315
- Chen M., Dong X., Yao L., Song Z., Zhu L. Sensitive spectrophotometric determination of trace-level Co²⁺ in water based on acetate enhanced catalysis of Co²⁺ // Microchem. J. 2019. V. 146. P. 327–331. https://doi. org/10.1016/j.microc.2019.01.026

- Pouretedal H., Keshavarz M. Determination of trace amounts of vanadium by kinetic-catalytic spectrophotometric methods // Chinese J. Chem. 2006. V. 24. № 4. P. 557–562. https://doi.org/10.1080/095933 30.2013.864337
- Zhai Q-z., Zhang X-x., Huang C. Kinetic-spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(V) based on its catalytic effect on the reaction of dbm-arsenazo and potassium bromate // Spectrochim. Acta Part a: Molec. Biomolec. Spectr. 2008. V. 69. № 3. P. 911–916. https://doi.org/10.1016/j. saa.2007.05.054
- Shishehbore M.R., Jokar R. A Kinetic spectrophotometric method for vanadium(V) determination in food samples using a janus green-bromate system // Anal. Methods. 2011. V. 3. № 12. P. 2815–2821. https://doi.org/10.1039/ C1AY05369H
- 20. *Mastoi G.M., Khuhawar M.Y.* Kinetic spectrophotometric determination of vanadium(V) using Ponceau S // Eurasian J. Anal. Chem. 2007. V. 2. № 2. P. 68–77.
- Abbaspour A., Mousavi S., Mirza J.R. Catalytic spectrophotometric determination of vanadium(IV) based on the oxidation of alkali blue by potassium bromate // Iran. J. Sci. Technol. A. 2007. V. 31. № 3. P. 231–239. https://doi.org/10.22099/ijsts.2007.2339
- Ulusoy H.I., Gürkan R. A novel indicator reaction for the catalytic determination of V(V) at ppb levels by the kinetic spectrophotometric method // Eclética Química. 2009. V. 34. № 4. P. 49–64. https://doi.org/10.1590/ S0100-46702009000400005
- 23. *Keyvanfard M*. Kinetic-spectrophotometric determination of trace amounts of vanadium(V) based on its catalytic effect on the oxidation of victoria blue b by potassium bromate in micellar medium // World Appl. Sci. J. 2009. V. 6. № 5. P. 624–629.
- Keyvanfard M., Abedi N. The development of a new kinetic spectrophotometric method for the determination of vanadium(V) based on its catalytic effect on the oxidation of malachite green oxalate by bromate in acidic and micellar medium // J. Chem. 2010. V. 7. № 4. P. 1612–1620. https://doi.org/10.1155/2010/683069
- 25. *Keyvanfard M*. Determination of vanadium(v) by kinetic-catalytic spectrophotometric method using the oxidation of commassive violet R 150 by Bromate // Asian J. Chem. 2010. V.22. № 3. P. 1729–1735.
- 26. Ji H., Sha Y., Xin H., Li S. Determination of trace vanadium(V) in seawater and fresh water by the catalytic kinetic spectrophotometric method // J. Ocean Univ. China. 2010. V. 9. № 4. P. 343–349. https://doi. org/10.1007/s11802-010-1708-y

- 27. Gürkan R., Gürkan O. Catalytic-kinetic spectrophotometric determination of vanadium(V) based on the celestine blue-bromate-vanadium(V)-citric acid reaction // Rare Metals. 2011. V. 30. № 4. P. 348. https://doi.org/10.1007/s12598-011-0396-0
- Mohamed a.A., Mubarak a.T., Fawy K.F., El-Shahat M.F. Highly sensitive kinetic spectrophotometric determination of vanadium based on the oxidation of 2,3,4-trihydroxybenzoic acid with bromate // Monatshefte für Chem.-Chem. Month. 2012. V. 143. № 4. P. 527–534. https://doi.org/10.1007/s00706-011-0619-y
- Bağda E. Determination of vanadium in groundwater samples with an improved kinetic spectrophotometric method // Environ. Technol. 2014. V. 35. № 9. P. 1165– 1174. https://doi.org/10.1080/09593330.2013.864337
- 30. *Gürkan R., Emektaş C.* Micellar Sensitized catalytic kinetic spectrophotometry for highly accurate and reproducible determination of V(IV) and V(V) // Rare Metals. 2014. V. 33. № 4. P. 466–478. https://doi. org/10.1007/s12598-014-0240-4
- 31. Chalapathi P., Prathima B., Rao Y.S., Ramesh G., Reddy A.V. Catalytic and kinetic spectrophotometric method for determination of vanadium(V) by 2,3,4trihydroxyacetophenonephenylhydrazone // J. Saudi Chem. Soc. 2014. V. 18. № 6. P. 882–892. https://doi. org/10.1016/j.jscs.2011.11.007
- Rajput S.K., Patel A., Bapat K.N. Spectrophotometric Determination of vanadium(V) using N-methyl cinnamo hydroxamic acid as reagent // Chem. Mat. Res. 2016. V. 8. № 7. P. 8–16.
- 33. *Kishore Nadkarni R.A.* Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products liquid fuels, and lubricants: ASTM International west conshohocken, manual 44 of ASTM's Manual Series. 2007.
- 34. Bontschev P., Evtimowa B. Complex activators in analytical catalytic reactions // Microchim. Acta. 1968. V. 56. № 3. P. 492–498. https://doi.org/10.1007/ BF01224054
- 35. Laszakovits J.R., Patterson A., Hipsher C., MacKay A.A. diethyl phenylene diamine (DPD) oxidation to measure low concentration permanganate in environmental systems // Water Res. 2019. V. 151. P. 403–412. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.031
- 36. *Bontchev P*. Catalytic reactions II: Activation // Talanta. 1972. V. 19. № 5. P. 675–685.
- 37. *Ensafi A.A., Keyvanfard M.* Kinetic-spectrophotometric determination of tellurium(IV) by its catalytic effect on the reduction of thionine by sodium sulfide in cationic micellar medium // Intern. J. Environ. Anal.

264

Chem. 2003. V. 83. № 5. P. 397–404. https://doi. org/10.1080/0306731031000099792

- Rubio S., Pérez-Bendito D. Micellar media in kinetic determinations // Anal. Chim. Acta. 1989. V. 224.
 P. 185–198. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86558-7
- 39. Thompson M., Ellison S.L., Wood R. Harmonized Guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report) // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 5. P. 835–855. https://doi.org/10.1351/ pac200274050835
- Linshan B., Wei Z., Xinhua L., Laiping L. Kinetic spectrophotometric determination of vanadium in steels based on the catalytic oxidation of thionine by potassium bromate // Rare Metals. 2007. V. 26. № 1. P. 85–88. https://doi.org/10.1016/S1001-0521(07)60033-3
- Rajput S.K., Patel A., Bapat K.N. Spectrophotometric determination of vanadium(V) using N-methyl cinnamo hydroxamic acid as reagent // Chem. Mater. Res., 2016, V. 8. № 7. P. 8.

УДК: 665.637.73+661.185.22+66.061

РАФИНИРОВАНИЕ И ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ЛЕГКИХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТОКСИЛИРОВАННОГО АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ЭКСТРАГИРОВАНИЯ

© 2021 H. Izza^{1,*}, M. Korichi²

¹ Univ Ouargla, Fac. des Sciences Appliquées, Lab. Génie des Procédés, BP 511 Ouargla, Algérie ² Univ Ouargla, Fac. des Sciences Appliquées, Dept. de Génie des Procédés, Lab. Dynamique, Interactions et Réactivité des Systèmes, BP 511 Ouargla, Algérie *E-mail: hidaya_iza@yahoo.fr

> Поступила в редакцию 11 мая 2020 г. После доработки 11 сентября 2020 г. Принята к публикации 12 декабря 2020 г.

Исследовано получение легкого смазочного масла посредством фурфурольной экстракции с использованием поверхностно-активного вещества (ПАВ) в качестве добавки с последующей депарафинизацией мочевиной. Содержащиеся в смазочном масле ароматические углеводороды экстрагировали при различных температурах от 60 до 70°С, используя ПАВ с разными концентрациями (от 0.01 до 0.1 мас. %).

Детально изучены рабочие условия образования аддукта мочевины с *н*-парафинами. В качестве активатора и растворителя при депарафинизации были использованы ацетон и бензин. Чтобы показать влияние рабочих условий, были определены температура застывания, индекс вязкости и выход масла, производимого на разных стадиях. Для экстракции, проводимой при температуре 70°С, качество очищенного продукта (рафината) было получено с увеличением выхода на 13.41 мас. % за счет использования сульфата натрия лаурилового эфира SLES в концентрации 0.1 мас. %. Согласно результатам экспериментальных исследований, полученным при депарафинизации, с увеличением количества мочевины выход продуктов депарафинизации уменьшается, а выход нормальных парафинов увеличивается. Депарафинизация мочевины оказывает большее влияние на температуру застывания фракций с низкой вязкостью, поскольку образование аддукта является для *н*-парафинов селективным.

Ключевые слова: депарафинизация мочевины, легкое смазочное масло, *н*-парафины, этоксилированное анионное ПАВ, экстракция

DOI: 10.31857/S0028242121020143

Список обозначений

Mw	средняя молекулярная масса
SG	плотность (20°С)
VI	индекс вязкости
RI	показатель преломления
SPD	веретенное (легкое смазочное) масло
SLES	сульфат натрия лаурилового эфира
R	фаза рафината
Е	фаза экстракта

При производстве обычных смазочных масел в основном используется следующая технология разделения: рафинирование растворителем для корректировки индекса вязкости VI и улучшения реакции базового масла на окисление; депарафинизация растворителем так, чтобы базовый компонент оставался жидким при зимних температурах; «окончательная обработка» для достижения реального улучшения качества [1]. При обработке смазочного масла используется процесс экстракции растворителем для удаления нежелательных компонентов, таких как ароматические углеводороды и другие материалы с низким индексом вязкости.

В настоящее время в процессах экстракции используются следующие основные растворители: N-метил-2-пирролидон и фурфурол, реже – фенол и жидкий диоксид серы [1, 2]. Фурфурол — один из наиболее широко используемых растворителей, поскольку его селективность по отношению к ароматическим соединениям достаточно высока и медленно снижается при повышении температуры [3, 4]. Использование второго растворителя в жидкостной экстракции – обычная практика при разделении процессов. Он может увеличить выход экстракции за счет образования комплекса рафинат-растворитель; при этом смесь достигает равновесного состояния за более короткое время. Кроме того, при использовании второго растворителя может повышаться чистота экстракта. По этой причине второй растворитель должен иметь более высокую растворимость в одном из экстрактов или в фазах рафината [5].

В более ранних работах Lukic J., Li P. и Audeh C.A. [6-8] проводились исследования по использованию ПАВ в качестве добавки в жилкостной экстракции при производстве смазочного масла. Так, например, в работе [8] был открыт улучшенный процесс фурфурольной экстракции для основы смазочного масла. Данный процесс экстракции содержит материал ароматического типа, когда к фурфуролу добавляются деэмульгаторы для облегчения разделения фаз и селективности. Это измеряется показателем преломления рафината. Авторы предложили широкий выбор ПАВ. Наиболее часто используемые ПАВ имеют следующую формулу: R-CONH-CH2CH2SONa. Результаты исследования с использованием додецилбензоата натрия показывают, что проведение экстракции при температуре 338.70 К и добавление к фурфуролу ПАВ в концентрации 0.04 мас. % обеспечивает более эффективное действие фурфурола, чем при использовании одного фурфурола. Это привело к увеличению выхода рафината более чем на 4% по объему при том же показателе преломления рафината. Следовательно, выход рафината увеличивается при сохранении того же его качества.

Чтобы оценить качество экстракции с учетом влияния различных параметров (количество растворителя, температура, концентрация ПАВ), определить выход смазочных масел и узнать характеристики последних, в лаборатории была проведена

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

простая контактная экстракция с использованием масляного дистиллята и раствора растворителя с различными концентрациями ПАВ. Для повышения процента выхода рафината в наших исследованиях предлагалось использовать в качестве добавки этоксилированное анионное ПАВ – сульфат лаурилового эфира натрия (SLES), который добавляли в различных концентрациях к фурфуролу для повышения процента выхода рафината [9, 10].

Депарафинизация – важный метод удаления парафина из сырья в температурном диапазоне желаемой точки застывания [11-13]. Для этого существуют три типа процессов. Первый процесс – депарафинизация растворителем, при которой масляная часть разбавляется органическими растворителями. Второй процесс – каталитическая депарафинизация, представляющая собой селективный гидрокрекинг для расщепления молекул парафина на легкие углеводороды. Третий процесс депарафинизация мочевиной (карбамидная депарафинизация). Авторы [14-17] случайно обнаружили, что мочевина и органические молекулы с прямой цепью, такие как н-парафины, а также соединения со слегка разветвленной цепью, при комнатной температуре образуют нерастворимые молекулярные комплексы – аддукты. Эти комплексы впоследствии могут быть подвержены термическому разложению для регенерации н-парафина и мочевины.

В предыдущих исследованиях изучалось извлечение н-парафина из нефтяного сырья с помощью неподвижного слоя мочевины. Так, Matishev V.A. с соавт. [18] изучали динамику извлечения н-нонана из раствора мезитилена с использованием кристаллической мочевины в неподвижном слое, исследуя влияние отношения высоты слоя к его диаметру и скорости потока исходного материала в расчете на концентрацию н-нонана в выходящем из слоя потоке при прорыве. Makin E.C. и др. [19] исследовали эффективность кристаллической мочевины в неподвижном слое для выделения н-парафинов С₁₀-С₂₀ из керосиновых нефтяных фракций. Назsan N.M. [20] также показал, что твердую кристаллическую мочевину можно использовать для адсорбционного разделения н-парафинов, хотя его данные о равновесии для обоснования механизма адсорбции очень ограничены. Приведены данные по равновесию для адсорбции н-парафинов с ма-

	1 1 1 1 1			
Характеристики	Фурфурол	Веретенное масло		
Плотность (20°С), г/мл	1.1598	0.8696		
Вязкость, сСт				
25°C	1.49			
37.8°C	_	10.5		
98.9°C	_	2.36		
Средняя молекулярная масса, г/моль	96.1	259.1		
Температура застывания, °С	_	9		
Показатель преломления	1.5261	1.4913		
Температура вспышки, °С	61.7	172		
Содержание серы, мас. %	_	0.210		
Цвет	_	< 1.5ª		
УФ-спектрофотометрич. анализ, %				
моноароматические соединения	_	14.59		
диароматические соединения	_	5.15		
полиароматические соединения	_	3.47		
Всего ароматических соединений	_	23.21		
Насыщенные углеводороды	_	76.79		

Таблица 1. Физические свойства поставляемого фурфурола и веретенного масла

^а Определение цвета продуктов проводилось с помощью сравнительного колориметра. Образец жидкости сравнивают по прозрачности со стандартами цветного стекла. Шкала варьируется от 0.5 до 8 с шагом 0.5 от самого светлого до самого темного.

лой и средней длиной цепи из раствора изооктана на кристаллической мочевине. Перед образованием аддукта масло, застывающее при низких температурах, обычно разбавляют подходящим растворителем, чтобы снизить его вязкость. Кроме того, для образования аддукта используют смачивающие вещества (активаторы) для исключения влияния примесей, мешающих образованию аддукта. Некоторые растворители используют одновременно как разбавители и как активаторы. Мочевина, реагирующая с н-парафинами, добавляется либо в твердом виде, либо в виде раствора. Подходящими растворителями для мочевины являются вода и спирты, содержащие небольшое количество атомов углерода, такие как метанол и изопропанол. В нашем исследовании была изучена депарафинизация различных рафинатов, полученных экстракцией, с использованием адсорбции длинноцепочечного н-парафина на кристаллической мочевине [21].

Цель работы – изучение последствий добавления этоксилированного анионного ПАВ (SLES) во фракцию легкого смазочного (веретенного) масла в процессе экстракции растворителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Веретенное масло (SPD) и фурфурол были предоставлены НПЗ г. Арзев (Arzew, Алжир). Исходное сырье для установки вакуумной перегонки – атмосферный остаток, полученный из легкой сырой нефти с месторождения Хасси Мессауд (Hassi Messaoud). Их физические свойства перечислены в табл. 1. Мочевина и ацетон были приобретены у компании Fluka. Сульфат лаурилового эфира натрия (SLES, $C_{12}H_{25}$ –OCH₂CH₂OCH₂CH₂OSONa) с 70%-ным содержанием активного вещества был предоставлен компанией Galaxy Surfactants Ltd. под торговой маркой Galaxy LES 70. Растворы ПАВ готовили на растворителе, в качестве которого был использован фурфурол. Бензин, используемый в качестве растворителя для депарафинизации, был предоставлен нефтеперерабатывающим заводом Хасси Мессауд.

Получение базового смазочного масла. Для очистки масляной фракции, содержащей нефильтрующийся парафин, использовалась следующая последовательность методов очистки: экстракция растворителем; последующая депарафинизация растворителем.

Реализация методов. В настоящей работе была использована лабораторная экстракционная установка для депарафинизации исходного сырья – фурфурол-рафинированного смазочного масла – путем образования аддукта *н*-парафиновых компонентов с мочевиной. Результаты экспери-

РАФИНИРОВАНИЕ И ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ЛЕГКИХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

		-	at 50	— • • •
R	SPD	Фурфурол	SLES	<i>T</i> , °C
R1	100	100	0	60
R2	100	100	0.01	60
R3	100	100	0.05	60
R4	100	100	0.1	60
R5	100	100	0.0	70
R6	100	100	0.01	70
R7	100	100	0.05	70
R8	100	100	0.1	70

Таблица 2. Условия, используемые в процедуре экстракции

ментального исследования были получены при использовании цилиндрического стеклянного реактора объемом 0.5 л, оснащенного мешалкой.

Метод экстракции растворителем. Сырье и растворитель находились в хорошем контакте благодаря непрерывному перемешиванию в течение 1 ч при частоте вращения мешалки 450 об./мин. После операции перемешивания фазы отстаивали еще в течение часа. Две фазы были взвешены, чтобы обеспечить сходимость баланса материалов. Растворитель удаляли из фаз экстракта и рафината, промывая их шесть раз горячей дистиллированной водой. Затем они были подвергнуты сушке над безводным хлоридом кальция. Фазы очищенного рафината и экстракта взвешивали и определяли выход рафината. В табл. 2 приведены стандартные экспериментальные условия экстракции.

Метод депарафинизации мочевиной. Температуру термостата ванны поддерживали на уровне 50°С. В реактор были загружены: фракция депарафинизации, активатор, растворитель и мочевина. Для увеличения скорости комплексообразования и выхода парафинов при депарафинизации использовали ацетон в качестве активатора (добавляли в реактор). Бензин (фракция с температурой 60–110°С) использовали в качестве растворителя с целью снижения вязкости получаемой смеси. Затем подсоединяли мешалку реактора и устанавливали скорость вращения 5000 об./мин. Процесс депарафинизации проходил при температуре 50°С в течение 45 мин. Затем останавливали мешалку и выгружали образовавшуюся смесь в фильтрующую воронку.

Фильтрование смеси (комплекс – депарафинизированный продукт – растворитель – активатор) осуществляли с помощью вакуумного фильтра: комплекс промывали на фильтре с использованием холодного растворителя для удаления непарафи-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

новых углеводородов, извлеченных комплексом. Количество растворителя для промывки составляло от 100 до 150 мас. % по отношению к фракции, подлежащей депарафинизации. Комплекс, полученный на фильтре, или аддукт, спрессовывали между фильтрующими слоями для удаления жидких продуктов, после чего комплекс взвешивали. Фильтрат (растворитель + депарафинированное масло) смешивали с равным объемом воды для удаления мочевины и спирта из фильтрата. Смесь разделяли в делительной воронке на два слоя: верхний (продукт депарафинизации с растворителем) и внутренний (растворитель аддукта в смеси бензинвода). Депарафинированное масло обезвоживалось за счет снижения содержания кальция. Извлечение растворителя проводили в роторном испарителе (растворитель + депарафинированная фракция), после чего взвешивали количество депарафинированной фракции. Комплекс разлагали при температуре от 70 до 80°С водой, предварительно нагретой до 90°С; количество использованной воды составляло 150 мас. %. Горячий парафин отделяли от воды с помощью делительной воронки. Затем парафин взвешивали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние добавки на жидкостную экстракцию. Характеристика физических свойств полученных продуктов и исходных материалов была дана в соответствии со стандартными методами Американского общества испытаний и материалов (ASTM) [22]. Экспериментальные данные по физико-химическим свойствам рафинатов и экстрактов представлены в табл. 3 при различных концентрациях SLES и различных температурах.

Как показано в табл. 3, добавление SLES в небольших количествах влияет на выход рафината

Параметр	Выход, %	Показатель преломления, RI, 20°C	Плотность, SG, г/мл	Кинематическая вязкость при 40°С, сСт	Кинематическая вязкость при 100°С, сСт	Молекулярная масса, Мw, г/моль	Индекс вязкости, VI	Температура застывания, °С	Анилиновая точка, °С	Цвет	Содержание серы, мас. %
SPD	100	1.4913	0.8696	10.49	2.36	259	120	9	74	<1.5	0.210
R1	67.71	1.4810	0.8584	10.17	2.46	276	146	11	88	< 0.5	0.104
E1	32.29	1.5475	0.9563	18.13	2.66	315	27	—	—	< 6.5	0.561
R2	73.81	1.4810	0.8586	10.12	2.50	277	151	9	90	< 0.5	0.129
E2	26.19	1.5280	0.9339	12.70	2.27	278	51	_	_	3.5	0.424
R3	72.00	1.4810	0.8583	10.13	2.36	275	128	10	90	0.5	0.105
E3	28	1.5220	0.9248	12.47	2.26	275	85	—	—	2.5	0.300
R4	67.71	1.4809	0.8582	10.22	2.49	273	129	9	89	< 0.5	0.124
E4	32.28	1.5235	0.9301	12.42	2.34	291	33	_	_	3	0.317
R5	63.54	1.4809	0.8590	10.13	2.52	258	149	8	86	0.5	0.093
E5	36.46	1.5465	0.9613	14.99	2.30	305	11	_	_	>8	0.426
R6	71.42	1.4810	0.8574	10.19	2.53	270	151	10	90	< 0.5	0.109
E6	28.57	1.5191	0.9218	12.23	2.27	272	38	_	_	2.5	0.318
R7	70.00	1.4808	0.8591	10.17	2.46	271	132	8	88	1	0.109
E7	30	1.5192	0.9225	12.81	2.32	290	47	_	—	2.5	0.300
R8	76.94	1.4810	0.8610	10.22	2.49	273	165	9	86	< 0.5	0.136
E8	23.05	1.5175	0.9177	12.36	2.27	278	81	—	—	2.5	0.367

Таблица 3. Физико-химические свойства рафинатов и экстрактов

при различных условиях экстракции. При 60°С и без ПАВ выход рафината составил 67.71 мас. % от дистиллята. В присутствии ПАВ выход увеличился до 73.81 мас. %. Изменение концентрации добавленного ПАВ с 0.01 до 0.1 мас. % не приводит к дальнейшему увеличению выхода рафината: при концентрации SLES 0.01% выход рафината увеличился на 6 мас. %; увеличение концентрации SLES до 0.1 мас. % в фурфуроле к дальнейшему улучшению выхода рафината не привело. Данные также показывают дополнительное влияние SLES на выход и селективность в рафинатной фазе: при более высоких температурах растворимость парафиновых и нафтеновых углеводородов в растворителе увеличивается. Данные показывают уменьшение избирательности при повышении температуры. При добавлении SLES к растворителю селективность растворителя по отношению к ароматическим соединениям увеличивалась. Добавление SLES может увеличить содержание ароматических веществ в фазе экстракта. При более высоких температурах селективность фурфурола снижается; по этой причине в фазе экстракта может быть получен более высокий процент парафиновых и нафтеновых углеводородов.

Влияние добавления SLES на характеристики рафината и экстракта. Относительную молекулярную массу оценивали по кинематической вязкости при 40 и 100°С. Использовался метод, описанный в ASTM D 2502 [22]. Затем из таблицы, приведенной в ASTM D 2502, получали функцию Н вязкости при 40°С. Полученное значение Н и вязкость при 100°С использовали для оценки молекулярной массы по графику корреляции ASTM D 2502.

В табл. З также показаны значения молекулярной массы фаз экстракта и рафината при различных температурах и концентрациях SLES. Было обнаружено, что использование оптимального значения SLES и температуры приводит к максимальным молекулярным массам рафинатной фазы. В фазе экстракта молекулярная масса была выше по сравнению с фазой рафината. Можно заметить, что показатель преломления экстрактов выше, чем
Характеристики	Условия: 70 г сырья и соотношение активатор/растворитель – 80/10					
Характеристики	SPD1	SPD2	SPD3	SPD4		
Мочевина, г	10	15	20	30		
Выход депарафинированного масла, %	92.43	87.14	85.71	84.28		
Выход парафина, %	4.57	7.14	11.43	11.29		
Соотношение аддукт/парафин	4.13	4.1	3.41	4.87		
Плотность, г/мл	0.8679	0.8805	0.8692	0.8752		
Температура застывания, °С	4	6	9	9		

Таблица 4. Полученный выхс	од парафина как функ	ция отношения масс мочевины и	веретенного масла (SP)	D)

Таб	блица 5	. Выход	парафина в	зависимости	OT	отношения	масс	мочевины	И	раф	ината
-----	---------	---------	------------	-------------	----	-----------	------	----------	---	-----	-------

Vapartapuaturu	Условия: 70 г сырья и соотношение активатор/растворитель – 25/10					
Характеристики	R1	R3	R5	R8		
Мочевина, г	5	3,5	4,5	10		
Выход депарафинированного масла, %	86.57	88.57	87.86	87.14		
Выход парафина, %	6.51	3.86	6.14	7.43		
Соотношение аддукт/парафин	2.08	1.8	2.05	2.92		
Плотность, г/мл	0.8659	0.8652	0.8656	0.8661		
Температура застывания, °С	+6	+6	+9	+6		
Индекс вязкости	95	104	70	86		
Цвет	1	1	1	1		

у рафинатов, так как чем ниже показатель преломления, тем выше качество. Индекс вязкости — важное свойство смазочных масел. Он характеризует их работу при высоких температурах. Все рафинаты имеют очень высокий индекс вязкости по сравнению с экстрактами и необработанным маслом. Рафинаты имеют высокий индекс вязкости, достигающий 170. Масла с высоким содержанием ароматических веществ, такие как экстракты, имеют низкий индекс вязкости, с нижним пределом 10. Можно сделать вывод, что добавление ПАВ положительно влияет на качество рафината. Результат был лучше, когда концентрация ПАВ в фурфуроле составляла 0.1 мас. %. При этом индекс вязкости составлял 165, тогда как индекс вязкости масла был равен 120. Увеличение индекса вязкости рафината по сравнению с маслом указывает на хорошее разделение ароматических углеводородов. Полученный без добавления ПАВ рафинат имеет индекс вязкости 149. При температуре экстракции 60°С и низкой концентрации ПАВ наблюдалось увеличение индекса вязкости рафината. Результат был лучше, если концентрация ПАВ в фурфуроле составляла 0. 01 мас. %, при этом индекс вязкости составлял 151. Рафинат, полученный без добавления активного ПАВ, имел индекс вязкости 146. Рафи-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

наты с меньшим содержанием ароматических соединений имеют самые высокие анилиновые точки, потому что общая смешиваемость масла с анилином существенно зависит от структурной природы масла. Масла с высоким содержанием ароматических углеводородов имеют очень низкую анилиновую точку. Процесс экстракции фурфуролом не только удаляет ароматические углеводороды, но также извлекает определенное количество гетероатомных соединений, содержащихся в масле; сера связывается с некоторыми ароматическими соединениями, поэтому запах и цвет масла улучшаются. Максимальное количество серы, удаленной из рафинатов, составило 38.64 мас. %.

Депарафинизация полученных рафинатов. Полученные различные рафинаты депарафинизировали с помощью мочевины, чтобы можно было оценить требуемые характеристики масел, обработанных растворителем, которые являются наиболее важными – температуру застывания и индекс вязкости. Депарафинизация используемого в качестве сырья веретенного масла, характеристики которого были определены, осуществлялась без обработки растворителем. В табл. 4–7 показано влияние депарафинизации на выход парафина и отношение массы комплекса к массе полученного парафина.

IZZA, KORICHI

· · ·		-	*				
V	Условия: 70 г сырья и соотношение активатор/растворитель – 80/10.						
Характеристики	R8	R4	R2	R7			
Мочевина, г	15	20	25	30			
Выход депарафинированного масла, %	74.29	73.57	63.57	82.86			
Выход парафина, %	17.14	18.29	28.14	13.57			
Соотношение аддукт/парафин	2.25	2.54	2.56	4.15			
Плотность, г/мл	0.8649	0.8682	0.8628	0.8662			
Температура застывания, °С	-2	-7	-5	-9			
Индекс вязкости	80	62	76	53			
Цвет	<1.5	<1.5	<1.5	<1.5			

Таблица 7. Выход парафина в зависимости от отношения масс мочевины и рафината

Таблица 6. Выход парафина в зависимости от отношения масс мочевины и рафината

V	Условия: 70 г сырья и соотношение активатор/растворитель – 80/50					
характеристики	R6	R8	R4	R2		
Мочевина, г	10	20	30	60		
Выход депарафинированного масла, %	90.9	79	82.75	72.5		
Выход парафина, %	3.5	12	10	19.25		
Соотношение аддукт/парафин	4	2.66	2.54	4.18		
Плотность, г/мл	0.8642	0.8676	0.8662	0.8692		
Температура застывания, °С	+8	+3	+5	-3		
Индекс вязкости	109	84	80	77		
Цвет	1	1	1	1		

Образование комплекса мочевины - как физический, так и химический процесс. Он подчиняется законам адсорбции и химических реакций. Реакция комплексообразования представляет собой экзотермическую реакцию, в которой наблюдалось повышение температуры на 5°С при условии, что температура поддерживалась на уровне 50°С, что также зависит от активности реакции. В зависимости от полученных экспериментальных данных для каждого типа сырья необходимо брать оптимальное количество мочевины. По мере увеличения количества мочевины выход продуктов депарафинизации уменьшается, и, следовательно, выход линейных парафинов снова увеличивается. Примечательно, что после депарафинизации температура застывания депарафинированных масел варьируется в зависимости от типа обрабатываемого масла. Депарафинизация веретенного масла мочевиной привела к очень низкому выходу парафина, но также и к более низкой температуре застывания. Ароматические углеводороды известны своей более низкой температурой замерзания по сравнению с парафинами. Уменьшение количества парафинов в веретенном масле увеличило концентрацию ароматических углеводородов и, как следствие, привело к значительному снижению температуры застывания. Удаление парафинов в количестве 11.43 мас. % позволило получить температуру застывания –9°С.

Парафины характеризуются очень высоким индексом вязкости, до 180. Вязкость является очень важным фактором при производстве смазочных масел, от которого зависит правильное функционирование оборудования. Из табл. 4 видно, что индекс вязкости SPD уменьшается по мере удаления парафинов; при температуре застывания –9°С индекс вязкости SPD4 составил 62 с выходом 84.28 мас. %.

Растворители не влияют на результаты депарафинизации, однако большое количество растворителя снижает скорость образования комплексов. Увеличение выхода парафина наблюдалось с увеличением количества мочевины для всех использованных рафинатов. Максимальный полученный выход парафина составил 7.4 мас. % при количестве мочевины 14.29 мас. %, что соответствует примерно трем частям по массе комплекса по отношению к массе парафина. Чем больше количество мочевины, тем больше требуется активатора. Дан-



Корреляция между массовым количеством парафина и количеством мочевины.

ные, представленные в табл. 5, показывают, что все депарафинированные рафинаты имеют высокую температуру застывания. Чем выше индекс вязкости и ниже температура застывания, тем выше качество масла. Индекс вязкости этих рафинатов относительно высок, но, к сожалению, их температура застывания также относительно высока. Количество удаленного парафина оказалось недостаточным для достижения необходимого качества масла.

Как показано в табл. 6, рафинаты R2, R4, R6 и R8 депарафинизировали с использованием различных количеств мочевины и соотношения активатор/растворитель 80/50. Депарафинизация рафината R8 с использованием мочевины в количестве 20 мас. % удаляет 12% по массе парафина. У рафината R4 наблюдалось уменьшение выхода парафина на 10 мас. % при использовании 30 мас. % мочевины. Самый высокий выход парафина составил 19.25 мас. % при использовании 60 мас. % мочевины; масса полученного комплекса примерно в 4 раза превысила массу парафина. Результаты ясно показывают, что выход парафина зависит от качества рафинатов. Для того чтобы улучшить температуру застывания депарафинированных рафинатов, были увеличены соотношения мочевина/сырье и активатор/растворитель. Результаты показывают, что только депарафинизация рафината R2 дает температуру застывания -2°С при степени удаления парафина 19.5 мас. % по сравнению со 100% сырья. Однако этого значения все еще недостаточно для достижения необходимого качества масла. Согласно табл. 3, с точки зрения качества готового базового масла, полученные масла будут ранжироваться в порядке возрастания следующим образом: R2 > R8 > R4 > R6. При температуре застывания

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

-3°С индекс вязкости R2 составляет 77 при выходе 72.5 мас. %.

Эксперименты проводились с повышенными количествами ацетона, который, как было замечено, способствует депарафинизации рафинатов. Максимальное количество полученного парафина составило 28.14 мас. % при количестве мочевины 35.71 мас. % и соотношении массы комплекса к массе парафина 2.56. Уменьшение количества парафина на 13.57 мас. % наблюдалось у рафината R7 при количестве мочевины 42.86 мас. %. Это показывает, что качество рафината влияет на эффективность депарафинизации, поэтому присутствие ароматических углеводородов снижает скорость образования комплекса. Для получения более приемлемых результатов был проведен другой эксперимент, в котором увеличивалось количество активатора при сохранении неизменным количества растворителя. Данные, представленные в табл. 7, показывают, что все депарафинизированные рафинаты имеют температуру застывания ниже 0°С. Для рафинатов низкого качества, таких как R4 и R7, массовая доля удаленного парафина составляет 18.29 и 13.57% по весу с температурой застывания -7 и -9°С, соответственно. Для рафинатов хорошего качества, таких как R2 и R8, степень удаления парафина составляет 19.7 и 17.14 мас. % с температурой застывания -5 и -2°С, соответственно. По сравнению с результатами, полученными для депарафинированного веретенного масла в тех же условиях, можно видеть, что присутствие ароматических углеводородов в сырье снижает температуру застывания. Для достижения самой низкой температуры застывания в депарафинированном сырье с высоким содержанием ароматических соединений необходимо удалить значительное количество парафина. С точки зрения качества готового базового масла полученные масла можно классифицировать в порядке возрастания следующим образом: R2 > > R4 > R8 > R7. При температуре застывания –5°С индекс вязкости R2 составил 76 с выходом рафината 63.29 мас. %.

Связь между массой парафина и массой мочевины. По всем полученным результатам можно коррелировать массу парафина. Для этого были выбраны результаты, масса парафина в которых составляет примерно половину массы комплекса, как показано на рисунке. Для определения корреляции параметров модели, массы мочевины и массы парафина, выраженной следующей формулой, был использован линейный регрессионный анализ [уравнение (1)]:

$$m_{\text{paraffin}} = 0.759 m_{\text{urea}} + 0.558; R^2 = 0.997.$$
 (1)

Для удаления 1 г парафина из депарафинизированного масла требуется 0.558 г мочевины. Учитывая, что молекулярная масса масла составляет около 277 г/моль, линейное уравнение (2) выражается как функция числа молей:

$$n_{\text{paraffin}} = 0.16 n_{\text{urea}} + 0.002.$$
 (2)

Для удаления 1 моля парафина из веретенного масла, требуется 6 молей мочевины.

Таким образом, изучение результатов экспериментов, проведенных с атмосферным остатком, полученным из легкой сырой нефти, с целью создания смазочных материалов, которые могут входить в диапазон веретенных масел, позволило определить следующее:

 добавление сульфата лаурилового эфира натрия к растворителю может способствовать разделению фаз и, следовательно, увеличению выхода рафината;

 распределение различных углеводородных компонентов масляной смеси между двумя фазами важно: растворенное вещество лучше экстрагируется, когда оно имеет большее количество конденсированных ароматических колец;

 эффективность депарафинизации зависит от природы сырья; у фракции веретенного масла, не обработанной растворителем, эффективность снижается;

 депарафинизация мочевины оказывает большее влияние на температуру застывания фракций с более низкой вязкостью, поскольку образование аддукта является селективным для *н*-парафинов;

 установленная корреляция позволяет спрогнозировать количество мочевины, необходимое для удаления желаемого количества парафина.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность НПЗ г. Арзев и Хасси Мессауд (Алжир) за предоставленные материалы и контрольно-измерительные приборы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

H. Izza, ORCID – https://orcid.org/0000-0003-1803-8157

M. Korichi, ORCID - https://orcid.org/0000-0002-6608-4433

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *McKetta John J.*, Encyclopedia of chemical processing and design. New York: Marcel Dekker Inc, 1989.
- Nelson W.L. Petroleum Refining Engineering. New York: McGraw-Hill Inc., 1978.
- Zaglyadova S.V., Antonov S.A., Maslov I.A., Kitova M.V., Rudyak K.B., Leimeter T.D. Technologies for producing of environmentally safe process oils // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. P. 1105–1114. https://doi.org/10.1134/ S0965544117120167
- Jones D.S.J., Treese S.A. Non-energy refineries in petroleum processing. In: Treese S., Jones D., Pujado P. (Eds.) Handbook of Petroleum Processing. Cham : Springer, 2015. P. 1–33.
- Fakhr Hoseini S.M., Hatamipour M.S., Tavakkoli T., Montahaee A. Experimental liquid–liquid equilibrium of (lube cut + furfural + 2,2,4-tri-methyl pentane) ternary system from T = 323.15–343.15 K and simulation with NRTL // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 20. P. 9325–9330. https://doi.org/10.1021/ie9003267
- Lukić J., Orlović A., Spiteller M., Jovanović J., Skala D. Re-refining of waste mineral insulating oil by extraction with N-methyl-2-pyrrolidone // Sep. Purif. Technol. 2006. V. 51. № 2. P. 150–156. https://doi.org/10.1016/j. seppur.2005.12.029
- Li P., SenGupta A.K. Entropy-driven selective ion exchange for aromatic ions and the role of cosolvents // Colloids Surf. A. 2001. V. 191. № 1–2. P. 123–132. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00769-5
- Audeh C.A., Heilweil I.J., White J.R., Yan T.Y. Solvent extraction production of lube oil fractions // Patent US № 4381234. 1983.
- 9. *Izza H., Korichi M.* The effect of surfactant on selectivity in the extraction of aromatic hydrocarbons from the lube oil // Arab. J. Sci. Eng. 2016. Vol. 41. P. 2623–2629. https://doi.org/10.1007/s13369-016-2121-7
- Izza H., Korichi M. Extraction of aromatic from lube oil using a surfactant as an additive // Petrol. Sci. Technol. 2017. V. 35. № 2. P. 201–205. https://doi.org/10.1080/1 0916466.2016.1244547

- 11. Sequeira A. Lubricant Base Oil and Wax Processing. New York : Marcel Dekker Inc., 1994.
- Zaky M.T., Tawfik S.M. Production of lubricating base oil from slop wax by different subsequent refining techniques // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. № 3. P. 447–451. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.10.008
- Kiseleva T.P., Tselyutina M.I., Aliev R.R., Skornikova S.A. Manufacturing of low-pour-point fuels using high-silica zeolite catalysts // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 7. P. 557–562. https://doi.org/10.1134/S0965544115070075
- Bengen M.F. Mein Weg zu den neuen Harnstoff-Einschluß-Verbindungen // Angew. Chem. 1951.
 V. 63. № 9. P. 207–208. https://doi.org/10.1002/ ange.19510630903
- Marquart J.R., Dellow G.B., Freitas E.R. Determination of noramlparaffins in petroleum heavy distillates by urea adduction and gas chromatography // Anal. Chem. 1968. V. 40. № 11. P. 1633–1637. https://doi.org/10.1021/ ac60267a002
- White M.A. Origins of thermodynamic stability of urea: alkane inclusion compounds // Can. J. Chem. 1998. V. 76. № 11. P. 1695–1698. https://doi.org/10.1139/v98-184

- Hoppe A. Dewaxing with urea. In: Advances in Petroleum Chemistry and Refining. V. 8. New York: Inter-science Publishers, 1962. P. 193–234.
- 18. 18. Matishev V.A., Ben-Takhar N. Dynamics of adduct formation by hydrocarbons in a fixed bed of crystalline urea // Chem. Tech. Fuels Oil+. 1980. V. 16. P. 303–306. https://doi.org/10.1007/BF00726618
- Makin E.C., Glass K.I., Middlebrooks C.H., Farrar J.M. Urea adduction process in semicontin uous fixed bed // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1964. V. 3. № 3. P. 226–229. https://doi.org/10.1021/i260011a008
- 20. *Hassan N.M.* The adsorption of long-chain *n*-paraffin from isooctane solution on crystalline urea // Separations Technology. 1994. V. 4. № 1. P. 62–64. https://doi. org/10.1016/0956-9618(94)80007-3
- Mohammed A.-H. A.-K., Yasin S.R. Dewaxing of distilled oil fraction (400–500°C) using urea // J. of Engineering. 2007. V. 13. № 1. P. 1268–1281.
- ASTM. Annual Book of Standards. American Soc. for Testing and Materials. USA : WestConshohocken. PA, 2003. Vol. 5.

УДК 622.245.42

СРАВНЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

© 2021 r. Xiaodong Bai^{1,*}, Yuqian Xu¹, Xuepeng Zhang¹, Xuemei Yong¹, Zhenyu Li^{1,2}

¹ School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu, 610500 China ² Chengdu Evermaterials Co., Ltd, Chengdu, Sichuan, 610500 China *E-mail: bxd888@vip.126.com

> Поступила в редакцию 21 июля 2020 г. После доработки 11 сентября 2020 г. Принята к публикации 14 января 2021 г.

Ингибиторы гидратации при добыче сланцевого газа могу быть неорганическими и органическими веществами. К неорганическим обычно относят хлорид натрия и хлорид калия, к органическим – сорбат калия, полиэтиленгликоль, полиэфирамин и диэтилентриамин. Было проведено всестороннее детальное сопоставление ингибирующих свойств этих двух классов ингибиторов в процессе добычи сланцевого газа. Результаты показывают, что ингибирующий эффект хлорида калия намного выше, чем у хлорида натрия, а полиэфирамин проявляет наилучшие ингибирующие свойства по сравнению с другими органическими ингибиторами. Из анализа механизма ингибирования можно видеть, что как ингибиторы на основе неорганических солей, так и сорбат калия и полиэтиленгликоль способны эффективно вытеснять молекулы воды, поглощенные слоями глины, посредством ионного обмена. Что касается полиэфирамина и диэтилентриамина, протонированные ионы аммония могут адсорбироваться на поверхности глины посредством электростатического взаимодействия для замены гидратированных ионов натрия, тем самым уменьшая отталкивание глины при гидратации.

Ключевые слова: гидратация сланцевой глины, ингибирующие свойства, устойчивость ствола скважины, неорганические ингибиторы, органические ингибиторы

DOI: 10.31857/S0028242121020155

Благодаря быстрому развитию разработок сланцевого газа в США сланцевый газ в последние годы стал одним из наиболее важных источников энергии. Китай, как крупнейший потребитель энергии в мире, страдает из-за относительно небольших запасов обычного природного газа, но имеет огромные запасы сланцевого газа. Сложные геологические условия китайских залежей сланцевого газа создают огромные трудности при разведке и разработке месторождений сланцевого газа в Китае. Однако, если Китай продолжит активизировать разработку сланцевого газа, то может значительно укрепить свои позиции на международных переговорах по энергетике. Согласно плану развития добычи сланцевого газа, принятому Национальной энергетической администрацией, при наличии политической поддержки и плавном развитии рынка Китай будет стремиться к достижению добычи сланцевого газа в 2020 г. в размере 30 млрд м³.

С самого начала разработки сланцевого газа специалисты всего мира столкнулись в процессе бурения с двумя важными проблемами, а именно: неустойчивость сланцевой глины [1, 2] и обрушение ствола скважины. Общепризнанно, что устойчивость сланцевой глины играет очень важную роль, поскольку это сильно влияет на стоимость [3] и эффективность бурения.

Традиционные буровые растворы на водной основе [4, 5] экологически безопасны и дешевы, но обладают слабой водостойкостью [6]. Как только вода растворов вступает в контакт с глинистой породой, происходит вызванное гидратацией набухание глины [7, 8], приводящее к неустойчивости ствола скважины и возникновению ряда проблем в процессе бурения, таких как обрушение ствола скважины, налипание породы на долото, забивание труб и т. д. Для уменьшения набухания были исследованы и применяются различные ингибиторы. Ранее в качестве ингибиторов набухания глины [10] широко использовали неорганические соли [9], такие как хлорид натрия (NaCl) [11] и хлорид калия (KCl) [12, 13], благодаря их низкой стоимости и высокому ингибирующему эффекту. Однако при высокой концентрации они могут легко приводить к флокуляции глинистых минералов и терять свои ингибирующие свойства. Недавно были разработаны полимерные ингибиторы на основе аминовых соединений [14, 15], являющиеся превосходными ингибиторами набухания глинистых пород. Однако эти полимеры способны легко адсорбироваться на поверхности породы и блокировать путь проникновения, снижая проницаемость коллектора. Кроме того, высокая токсичность [16, 17] синтетических катионных полимеров [18-20] также ограничивает их использование.

Представляют интерес некоторые ингибиторы гидратации сланцевой глины на основе низкомолекулярных солей аммония, поскольку они не имеют вышеупомянутых недостатков и демонстрируют идеальное ингибирование без использования каких-либо ядовитых или опасных материалов. Несмотря на эти успехи, работы по всестороннему сравнению ингибирующих эффектов и выяснению механизмов действия различных типов ингибиторов все еще немногочисленны. В данном исследовании мы подробно сравниваем ингибирующий эффект и механизмы действия этих ингибиторов, включая тестирование пород на устойчивость к разрушению при извлечении сланцевой глины, измерение линейной скорости набухания, определение реологической характеристики, измерение фильтрации по API, определение расстояния между слоями глины [21-24], измерение электрохимического потенциала (дзета-потенциала) и определение распределения частиц.

Ингибиторы, исследованные в нашей работе – неорганические NaCl и KCl и органические – сорбат калия, полиэтиленгликоль [25], полиэфирамин [26, 27] и диэтилентриамин [28]. Для лучшего понимания механизма действия ингибиторов. изучалась также корреляция их действия, что впоследствии позволит создать теоретическое руководство

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

по применению ингибиторов сланцевых глинистых пород.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. В качестве аналитических реагентов использовали KCl, NaCl, сорбат калия, полиэтиленгликоль, полиэфирамин и диэтилентриамин, предоставленные компанией Chengdu Kelong Chemical Reagent Co. (Китай). Бентонит натрия был получен от компании Xinjiang Zhongfei Xiazijie Bentonite Co. (Кагатау, Китай).

Расчет коэффициента извлечения сланцевой глины. Были приготовлены водные растворы (350 мл) с различными ингибиторами. В растворы добавляли по 50 г сланцевой стружки (6–10 меш). Растворы помещали в герметичные стаканы и подвергали перемешиванию во вращающейся печи с преобразованием частоты GW300 (Tongchun, Qingdao, Китай) при 110°C в течение 16 ч. После этого частицы сланцевой глины промывали дистиллированной водой, пропущенной через сито 40 меш, и сушили при 105°C в течение 4 ч. После взвешивания рассчитывали коэффициент извлечения сланцевой глины (%) по формуле:

$$K_{\text{извлечения}} = \frac{M_{\text{r}}}{50},$$

где $M_{\rm r}$ – вес сланцевой глины после вращающейся печи.

Тест на линейное набухание. Бентонит сушили при 105°C в течение 4 ч, затем взвешивали 10 г бентонита и помещали в испытательный цилиндр пресса. После выдержки образца на прессе при давлении 10 МПа в течение 5 мин был получен керн, необходимый для измерения степени линейного набухания, и записана его высота ΔL . В испытательные цилиндры наливали растворы, содержащие различные ингибиторы, один из растворов представлял собой дистиллированную воду без ингибиторов. На двухканальном линейном измерителе набухания типа CPZ-II (Tongchun, Qingdao, Китай) закрепляли испытательный цилиндр, затем проводили измерения и вычисляли изменение высоты (ΔR) по разности начального и конечного показания через 16 ч. По этой разности оценивали степень линейного набухания бентонита в растворе ингибитора [24]. Формула для расчета степени линейного набухания (%) выглядит следующим образом:

где Sr – степень линейного набухания бентонита;

$$Sr = \frac{\Delta R}{\Delta L} \times 100,$$

 ΔR – величина набухания бентонита, мм; ΔL – высота керна, мм.

Измерение фильтрации по АРІ. Бентонит диспергировали в дистиллированной воде. Было приготовлено семь чашек суспензии бентонита (4 мас. %), каждая чашка имела объем 400 мл. После этого в суспензию бентонита добавляли 1 мас. % сорбата калия, 3 мас. % KCl, 2 мас. % NaCl, 2 мас. % полиэтиленгликоля, 1 мас. % полиэфирдиамина, 2 мас. % диэтилентриамина. После перемешивания раствора в течение 20 мин образцы оставляли на 24 ч. Оценку ингибирования бентонита различными ингибиторами в таком испытании проводили по программам испытаний Американского института нефти (API) с использованием шестискоростного ротационного вискозиметра (ZNN-D6B, Tongchun, Qingdao, Китай).

Потеря жидкости в бентонитовой суспензии была проверена в соответствии со стандартом API.

Кажущуюся вязкость (AV), пластическую вязкость (PV) и предел текучести (YP) оценивали посредством численных значений при частоте вращения 600 и 300 об./мин (Φ_{600} и Φ_{300}), соответственно. Для расчета были использованы следующие формулы:

Измерение межслойного расстояния мето-

 $PV = \Phi_{600} - \Phi_{300},$ $AV = 1/2\Phi_{600},$ $YP = 1/2(\Phi_{300} - PV).$

дом рентгеновской дифракции (XRD). Для измерения межслойного расстояния бентонита с дистиллированной водой и бентонита с раствором ингибитора был использован рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO MPD. Было приготовлено 300 мл водной суспензии бентонита в концентрации 4 мас. %. Всего 7 образцов. В каждый из 6 образцов были добавлены 2 мас. % NaCl, 3 мас. % KCl, 1 мас. % сорбата калия, 2 мас. % полиэтиленгликоля, 1 мас. % полиэфирамина, 2 мас. % диэтилентриамина, соответственно, после чего полученные суспензии интенсивно перемешивали в течение 30 мин, а затем отставляли на время более 24 ч. На следующем этапе производили центрифугирование и сушку 7 образцов, а высушенный бентонит измельчали в порошок. Образцы на предметных стеклах тестировали на рентгеновском дифрактометре DX-2700, а затем рассчитывали межслойное расстояние по уравнению Брэгга $2d\sin\theta = n\lambda$, где d – расстояние между слоями, λ – длина падающей волны (λ = 0.15406), θ – угол между падающим светом и плоскостью кристалла, n = 1.

Измерение дзета-потенциала. Дзета-потенциал измеряли с помощью анализатора дзета-потенциала (Zetaprobe, Colloidal Dynamics Co., Ponte Vedra Beach, США), который использовали для характеристики влияния различных ингибиторов на дисперсию и заряд бентонита в основной суспензии. В 4 мас. % бентонитовые дисперсии добавляли ингибиторы различных типов и в разных концентрациях. После перемешивания в течение 24 ч разбавляли надосадочный слой дисперсии перед измерением, чтобы частицы были видны под микроскопом. Тестируемый образец добавляли в мерную чашку с одновременным перемешиванием, а затем устанавливали скорость вращения 120, 180 и 240 об./мин, соответственно. После стабилизации скорости вращения измеряли дзета-потенциал образца при различных скоростях вращения. Для представления данных относительно дзета-потенциала использовали среднее значение трех измерений.

Тест на распределение частиц часто используется для анализа взаимодействия частиц и размера частиц во взвешенной системе (суспензии). При равномерном диспергировании частиц бентонита в воде размер частиц бентонита определяет их распределение при определенном равновесии. Если сила притяжения между частицами больше, чем сила отталкивания, частицы бентонита имеют тенденцию приближаться друг к другу, в результате чего размер частиц бентонита начинает увеличиваться, в противном случае размер частиц бентонита становится меньше.

Чтобы изучить механизм взаимодействия между различными ингибиторами сланцевой глины и частицами бентонита в базовой суспензии, было протестировано влияние различных ингибиторов на гранулометрический состав частиц бентонита в базовой суспензии.



Рис. 1. Степень извлечения сланцевой глины с использованием различных ингибиторов: (1) дистиллированная вода; (2) 2 мас. % NaCl; (3) 3 мас. % KCl; (4) 1 мас. % сорбата калия; (5) 2 мас. % полиэтиленгликоля; (6) 1 мас. % полиэфирамина; (7) 2 мас. % диэтилентриамина.

Водные суспензии бентонита с концентрацией 4 мас. % готовили в качестве базовой суспензии, к которой добавляли различные типы ингибиторов и перемешивали в течение 1 ч до полного растворения. После этого водные суспензии бентонита выдерживали 24 ч.

Распределение частиц по размерам было определено путем тестирования гранулометрического состава 4 мас. % суспензии монтмориллонита, обработанной различными ингибиторами, с помощью лазерного гранулометрического анализатора НУDRO 2000.

Метод определения морфологии поверхности образцов. К суспензиям бентонита с концентрацией 4 мас. % добавляли, соответственно, различные ингибиторы сланцевой глины. После выдерживания в течение 24 ч эти растворы помещали в вакуумную сушку до затвердевания. Морфологию поверхности высушенного образца наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа (ZEISS EV0 MA15, Carl Zeiss Micrographics GmbH) при 1000-кратном и 2000-кратном увеличении

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ степени извлечения сланцевой глины. На рис. 1 показана степень извлечения сланцевой глины с использованием различных ингибиторов. Что касается образца, растворенного в дистиллированной воде, для него эта величина составила всего около 23.9%. После добавления различных ингибиторов извлечение сланцевого шлама значительно

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021



Рис. 2. Степень набухания образцов глины в присутствии различных ингибиторов: (1) дистиллированная вода; (2) 2 мас. % NaCl; (3) 3 мас. % KCl; (4) 1 мас. % сорбата калия; (5) 2 мас. % полиэтиленгликоля; (6) 1 мас. % полиэфирамина; (7) 2 мас. % диэтилентриамина.

увеличилось. При использовании неорганических ингибиторов KCl, по сравнению с NaCl, показал относительно более высокое извлечение. Столь превосходное ингибирующее действие КСІ может быть связано с его низкой энергией гидратации и небольшим количеством гидратированных ионов. Что касается органических ингибиторов, сорбат калия, полиэфирамин и диэтилентриамин демонстрируют относительно более высокую степень извлечения – 61.6, 64.5 и 60.8%, соответственно, что объясняется наличием у них сильного механизма катионного обмена. Напротив, полиэтиленгликоль показал плохое ингибирование гидратации и не очевидную дисперсию. Эти данные продемонстрировали, что полиэфирамин, диэтилентриамин, KCl и сорбат калия обладают большим потенциалом в качестве эффективных ингибиторов сланцевой глины.

Анализ линейного набухания. После выдерживания в дистиллированной воде и растворах с различными ингибиторами в течение 16 ч бентонит демонстрировал различную степень набухания. Результаты измерения степени линейного набухания показаны на рис. 2.

На рис. 2 показано, что степень набухания бентонита в дистиллированной воде составляет 28.96%, значит, бентонит испытывает набухание при гидратации. Степень набухания бентонита с добавлением 2 мас. % NaCl, 3 мас. % KCl, 2 мас. % полиэтиленгликоля и 1 мас. % сорбата калия составила 25.64, 21.38, 18.52 и 17.83%, соответственно,

Добавки	РV, мПа∙с	АV, мПа∙с	ҮР, Па	YP/PV, Па/мПа∙с
Дистиллированная вода	10.0	13.0	3.0	0.30
2 мас. % NaCl	5.0	5.0	0.0	0.00
3 мас. % КСІ	4.0	4.0	0.0	0.00
1 мас. % сорбата калия	5.0	7.0	2.0	0.40
2 мас. % полиэтиленгликоля	5.0	7.5	2.5	0.50
1 мас. % полиэфирамина	5.0	7.5	2.5	0.50
2 мас. % диэтилентриамина	9.0	13.5	4.5	0.50

Таблица 1. Результаты оценки реологических свойств бурового раствора

что подтверждает снижение характеристик набухания по сравнению с образцом без ингибитора. Более того, степень линейного набухания в растворе полиэфирамина и диэтилентриамина составляла 13.25 и 15.78%, соответственно, что указывает на их сильную способность к подавлению набухания глины по сравнению с неорганическими ингибиторами. Основная причина заключается в том, что протонированные аминогруппы могут проникать в слой глины под действием разности химических потенциалов и вытеснять молекулы воды. Кроме того, на поверхности глины может адсорбироваться полиэфирамин и дополнительно препятствовать проникновению молекул воды, подавляя гидратацию и набухание бентонита.

Анализ реологических и фильтрационных свойств различных ингибиторов. Измерены реологические свойства и объемы фильтрационных потерь по API (FL_{API}) полимерных буровых растворов на водной основе с различными ингибиторами, а также базовые буровые растворы без добавок для сравнения; результаты показаны в табл. 1 и на рис. 3.

Поведение буровых растворов при истончении сдвига можно четко наблюдать по изменениям отношения YP/PV, кода вязкость уменьшается за счет увеличения скорости сдвига. Буровые растворы с очень низким отношением YP/PV не могут транспортировать шлам и очищать ствол скважины, в то время как буровые растворы с высоким отношением YP/PV обладают худшей гидравликой бурения и перегружают систему циркуляции буровых растворов. Значения YP/PV в диапазоне от 0.36 до 0.48 Па/мПа с более подходят для буровых растворов, поскольку в этом случае они могут и транспортировать шлам, и эффективно очищать ствол скважины [29, 30].

Значения YP/PV для буровых растворов, приготовленных с использованием дистиллированной воды, 2 мас. % NaCl и 3 мас. % KCl, составляют 0.3, 0 и 0, соответственно, что указывает на то, что эти жидкости не могут эффективно очищать скважины. Кроме того, объемы фильтрационных потерь FL_{API} этих буровых растворов также намного больше, чем у бентонитовых растворов и других составных жидкостей, что подтверждает их неудовлетворительные реологические свойства.

Напротив, значения YP/PV для буровых растворов, содержащих 1 мас. % сорбата калия, 2 мас. % полиэтиленгликоля, 1 мас. % полиэфирамина и 2 мас. % диэтилентриамина, составляют, соответственно, 0.40, 0.50, 0.50 и 0.50, что указывает на то, что ингибиторы могут улучшить реологические свойства буровых растворов при комнатной температуре.

Как видно из табл. 1, добавление диэтилентриамина мало влияет на реологию суспензии на



Рис. 3. Объемы FL_{API} бентонитовых буровых растворов, содержащих различные ингибиторы: (1) дистиллированная вода; (2) 2 мас. % NaCl; (3) 3 мас. % KCl; (4) 1 мас. % сорбата калия; (5) 2 мас. % полиэтиленгликоля; (6) 1 мас. % полиэфирамина; (7) 2 мас. % диэтилентриамина.



Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы бентонита с различными ингибиторами.

основе бурового раствора. Однако при этом может происходить значительное повышение динамической силы сдвига и изменение соотношения YP/PV бурового раствора. Кроме того, значения различных параметров у ингибитора на аминовой основе – полиэфирамина, включая PV, AV, YP, мало изменяются.

Как показано на рис. 3, соли калия представлены сорбатом калия и KCl. Фильтрационные потери 1 мас. % сорбата калия составляют 116 мл, что указывает на эффект частичного ингибирования. Фильтрационные потери 3 мас. % KCl составляют 204 мл. Такие высокие фильтрационные потери могут быть связаны с образованием плотной глинистой корки и показывают, что эти буровые растворы не подходят для бурения при добыче сланцевого газа без использования подходящих добавок для уменьшения фильтрационных потерь. Фильтрационные потери 2 мас. % NaCl составляют 126 мл, образовавшаяся глинистая корка имеет определенную функцию предотвращения фильтрационных потерь, однако они по-прежнему велики.

Фильтрационные потери 2 мас. % полиэтиленгликоля, 1 мас. % полиэфирамина и 2 мас. % диэтилентриамина составляют 30, 29 и 26 мл, соответственно, что указывает на то, что эти ингибиторы не оказывают очевидного влияния на фильтрационные потери в буровых растворах.

Рентгеноструктурный анализ. Результаты тестов для определения расстояния между слоями

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

глины с различными ингибиторами показаны на рис. 4. Угол дифракции в спектре рентгеноструктурного анализа можно определить по уравнению Брегга $2d\sin\theta = n\lambda$ (n = 1).

После наступления полной гидратации бентонита межслойное расстояние увеличивается до 1.52 нм из-за того, что между кристаллическими слоями образуются гидратированные ионы Na⁺ большого размера. Ионы неорганических солей могут вытеснять межслойные гидратированные катионы и уменьшать расстояние между слоями глины. Низкомолекулярные катионные соединения адсорбируются на поверхности частиц глины, заменяя межслойные гидратированные катионы и их адсорбированные гидратированные катионы и их адсорбированные гидратные корки и образуя относительно однородное и упорядоченное расположение, что приводит к уменьшению расстояния между слоями.

После добавления NaCl ионное взаимодействие усилилось и интервал между слоями бентонита уменьшился до 1.39 нм, но изменение оказалось незначительным. Это связано с тем, что Na⁺ в соли и Na⁺ между слоями бентонита – один и тот же ион. При добавлении KCl, ионы K⁺ заменяют гидраты натрия между слоями, что сокращает межслойное расстояние до 1.34 нм. Влияние сорбата калия и KCl на межслойное расстояние монтмориллонита аналогично, что приводит к его уменьшению до 1.33 нм. Это же расстояние после обработки полиэтиленгликолем составляет 1.32 нм, что указывает на то, что полиэтиленгликоль ингибирует гидратное набухание бентонита и удерживает бентонит в крупных частицах за счет адсорбирования гидратной корки. После протонирования в водном растворе диэтилентриамин приобретает положительный заряд. Множественные аминогруппы в молекулярной цепи связывают несколько соседних слоев глины друг с другом посредством многоточечной адсорбции, максимально сокращая расстояние между слоями гидратации глины и формируя компактную структуру. Межслойное расстояние уменьшается до 1.29 нм, свидетельствуя о сильном ингибирующем свойстве диэтилентриамина. Аминсодержащий полимерный полиэфирамин уменьшает межслойное расстояние до 1.24 нм. Протонированные ионы аммония адсорбируются на поверхности глины посредством электростатического взаимодействия и заменяют гидратирован-



Рис. 5. Изменение дзета-потенциала различных ингибиторов с концентрацией (а – NaCl; б – KCl; в – сорбат калия; г – полиэтиленгликоль; д – полиэфирамин; е – диэтилентриамин) при различных скоростях вращения: (*1*) 180 об./мин, (*2*) 210 об./мин, (*3*) 240 об./мин.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

ные ионы натрия, тем самым уменьшая гидратное отталкивание глины. Из рис. 4 видно, что NaCl, KCl, сорбат калия, полиэтиленгликоль, полиэфирамин и диэтилентриамин могут выдавливать молекулы воды, адсорбированные между слоями глины, посредством адсорбции или ионного обмена, что приводит к дегидратации глины. При этом полиэфирамин и диэтилентриамин демонстрируют лучшие ингибирующие свойства по сравнению с другими ингибиторами, в то время как ингибирующие свойства NaCl низкие.

Анализ дзета-потенциала. Дзета-потенциал частиц глины в водной дисперсии измеряли для исследования влияния ингибиторов на электрокинетические свойства частиц глины. Механизм ингибирования набухания и диспергирования натриевого бентонита в сланцевых глинах приведен на рис. 5. Дзета-потенциал раствора бентонита с концентрацией 4 мас. % при различных скоростях составляет –82.76 мВ (180 об./мин), –97.30 мВ (210 об./мин), –40 мВ (240 об./мин), соответственно. Частицы глины с высоким отрицательным дзета-потенциалом имеют тенденцию к набуханию и диспергированию.

Как показано на рис. 5а, с увеличением концентрации NaCl происходит изменение заряда, когда концентрация превышает 2 мас. %. После этого дзета-потенциал частиц глины остается практически стабильным и по-прежнему положительным. Как показано на рис. 5б, с добавлением KCl дзетапотенциал системы увеличивается. Когда концентрация составляет 1 мас. %, среднее значение абсолютной величины дзета-потенциала при различных скоростях намного меньше, чем при концентрации 4 мас. % раствора бентонита. Однако значение его потенциала превышает абсолютную величину потенциала раствора бентонита при концентрации KCl 4 мас. %. Это говорит о том, что KCl обладает определенным эффектом ингибирования диспергирования, но этот эффект в большей степени зависит от используемой концентрации. Тенденция изменения потенциала у сорбата калия (рис. 5в) аналогична таковой у KCl, но абсолютная величина дзета-потенциала сорбата калия относительно стабильна. Абсолютная величина потенциала раствора бентонита, содержащего 2 мас. % сорбата калия, составляет всего 4.46 мВ, что указывает на то, что он обладает более сильным и стабильным эффектом ингибирования гидратации и диффузии, а его оптимальная концентрация составляет 2 мас. %.

Как показано на рис. 5г, с увеличением концентрации полиэтиленгликоля абсолютная величина дзета-потенциала сначала увеличивается, а затем уменьшается. Минимальное значение дзета-потенциала при различных скоростях составляет 18.68 мВ (180 об./мин), 30.35 (210 об./мин) и 9.63 мВ (240 об./мин), когда концентрация полиэтиленгликоля составляет 2 мас. %, а абсолютная величина дзета-потенциала намного меньше, чем в растворе бентонита. Также стоит отметить, что разность значений дзета-потенциала при различных скоростях с добавлением полиэтиленгликоля уменьшается. Достаточно показать, что полиэтиленгликоль может улучшить стабильность заряда взвешенной системы и может быть адаптирован к различным скоростям в практических условиях.

Абсолютная величина дзета-потенциала раствора бентонита, содержащего полиэфирамин (рис. 5д), уменьшается с увеличением концентрации и намного меньше, чем у чистого раствора бентонита, что указывает на то, что полиэфирамин обладает хорошим ингибирующим действием. Это связано со слабой щелочностью амина, поэтому в растворе полиэфирамина существует равновесие диссоциации: $RNH_2^- + H_2O \leftrightarrow RNH_3^+ + OH^-$. Когда гидролиз [31] достигает равновесного состояния, количество ионов аммония остается стабильным. После адсорбции насыщения полиэфирамина нейтрализация между ионами аммония и отрицательной поверхностью глины достигает динамического равновесия, поэтому инверсии заряда не происходит. Между тем частицы глины по-прежнему имеют отрицательный заряд и совместимы с анионной добавкой.

Адсорбция диэтилентриамина на поверхности глины подавляет двойной электрический слой глины, что приводит к уменьшению значения потенциала. Уменьшение отталкивания при гидратации, в свою очередь, приводит к образованию более тонкой гидратированной оболочки и уменьшению дисперсности частиц глины. Частицы глины будут притягиваться друг к другу боковыми сторонами, что приведет к повышению вязкости системы и увеличению потери жидкости. Однако после адсорбции большего количества ионов полиаммония частицы глины коагулируют торцевыми сторонами друг к другу, что нарушает дисперсионную устойчивость системы, поэтому вязкость снижается, а потеря жидкости постоянно уменьшается. Из рис. 5е видно, что когда концентрация диэтилентриамина превышает 1 мас. %, потенциал при различных скоростях практически не изменяется, а его абсолютная величина составляет около 20 мВ. Разность потенциалов на каждой скорости также очень мала, что показывает, что диэтилентриамин имеет очень хорошую ингибирующую дисперсию и очень стабилен, и это благоприятно сказывается на стабильности заряда системы бурового раствора.

Анализ распределения частиц. В табл. 2 показано дифференциальное распределение суспензий глины, обработанных дистиллированной водой и различными ингибиторами, соответственно.

На рис. 6 представлены кривые дифференциального распределения [32] глинистых суспензий, обработанных NaCl, KCl, сорбатом калия, полиэтиленгликолем, полиэфирамином и диэтилентриамином, соответственно. После добавления каждого ингибитора размер частиц бентонита в базовой суспензии увеличивался, за исключением базовой суспензии с KCl и полиэтиленгликолем. Порядок размера частиц: KCl < NaCl < сорбат калия < полиэтиленгликоль < полиэфирамин < диэтилентриамин. Добавление ингибиторов с диэтилентриамином и полиэфирамином приводит к явному увеличению размера частиц глины. Кривая гранулометрического состава бентонита при добавлении сорбата калия, полиэтиленгликоля, диэтилентриамина и ингибиторов полиэфирамина в качестве ингибиторов в целом смещается вправо. Кроме того, гранулометрический состав частиц бентонита с использованием сорбата калия, диэтилентриамина и полиэфирамина более концентрированный, чем у бентонита без ингибиторов. Это указывает на то,



Рис. 6. Гранулометрический состав частиц бентонита с различными ингибиторами: (1) Базовая суспензия; (2) 2 мас. % NaCl; (3) 3 мас. % KCl; (4) 1 мас. % сорбата калия; (5) 2 мас. % полиэтиленгликоля; (6) 1 мас. % полиэфирамина; (7) 2 мас. % диэтилентриамина.

что все три ингибитора могут вызывать определенную степень агрегации бентонита и увеличивать размер частиц бентонита, что косвенно иллюстрирует ингибирующее действие на дисперсию бентонита.

Морфологический анализ. Ингибирующие свойства различных ингибиторов гидратации, наблюдаемые на изображениях сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), отражали микроскопическую морфологию бентонита натрия после обработки различными ингибиторами (рис. 7).

На рис. 7 показаны различные образцы бентонита, использованные для наблюдения за микроморфологией и состоянием гидратации [33, 34]. Можно видеть, что поверхность бентонита без ингибитора глинистых сланцев имеет лишь несколько гранули-

Поборин		<i>d</i> , мкм					
Дооавки	0.1	0.5	0.9				
Дистиллированная вода	3.598	15.821	50.192				
2 мас. % NaCl	3.468	14.163	46.845				
3 мас. % КСІ	1.191	14.662	14.662				
1 мас. % сорбата калия	4.015	17.803	62.059				
2 мас. % полиэтиленгликоля	0.730	15.621	37.765				
1 мас. % полиэфирамина	4.911	34.395	87.330				
2 мас. % диэтилентриамина	3.345	36.755	104.881				

Таблица 2. Гранулометрический состав частиц бентонита с различными ингибиторами

СРАВНЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ ИНГИБИТОРОВ



Рис. 7. Растрово-электронная микрофотография сухого бентонита с различными ингибиторами при разном увеличении: a1 и a2 – чистый бентонит; б1 и б2 – бентонит, обработанный NaCl; в1 и в2 – бентонит, обработанный KCl; г1 и г2 – бентонит, обработанный сорбатом калия; д1 и д2 – бентонит, обработанный полиэтиленгликолем; е1 и е2 – бентонит, обработанный полиэфирамином; ж1 и ж2 – бентонит, обработанный диэтилентриамином.

рованных частиц и покрытие в виде гидратной оболочки. Исходный бентонит комковат, комки плотно и беспорядочно уложены друг на друга, что отражает гидрофильность, высокое содержание воды и легкость агломерации бентонита. Поверхность глины, на которую воздействует NaCl, образует диспергированные блоки с меньшим количеством соединений между блоками и с большими и многочисленными зазорами, что указывает на легкость связывания в блоки, при этом фильтруемость и эффективность ингибирования гидратации и диспергирования низкие (рис. 7б). Как показано на рис. 7в, на поверхности бентонита с добавлением КСl имеются явные частицы. Сорбат калия внедря-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

ется в слои бентонита, разрушая компактную блочную структуру исходного бентонита, и образует на поверхности слоистый лист с однородными зазорами и определенным расстоянием между слоями, что указывает на возможность подавления гидратации бентонита (рис. 7г1, 7г2). На изображениях с разным увеличением сухого бентонита, в который был добавлен полиэтиленгликоль, видно, что глина агломерирована волокнисто (рис. 7д1, 7д2). Из рис. 7е и 7ж видно, что поверхность бентонита, обработанная полиэфирамином и диэтилентриамином, имеет не только частицы, но и очевидное слипание глины. После интеркаляции диэтилентриамином и полиэфирамином бентонит отслаи-

вался с образованием рыхлых, скрученных блоков с появлением пор, приобретая определенную степень гидрофобности и становясь рыхлым. Это свидетельствует о том, что диэтилентриамин и полиэфирамин могут адсорбироваться на поверхности бентонита, заставляя его коагулировать, и показывает, что эти соединения улучшают ингибирование диспергирования бентонита. Предполагается, что, за исключением электростатического взаимодействия, водородная связь между аминогруппами и гидроксильными группами и изменение химического сродства поверхности к воде могут дополнительно ограничить набухание и гидратацию глинистых минералов. Таким образом, все это указывает на то, что после добавления различных ингибиторов гидратация и диспергирование бентонита подавляются в различной степени.

Итак, в статье сообщается об использовании ряда методов для сравнения ингибирующих свойств неорганических ингибиторов NaCl и KCl и органических ингибиторов - сорбата калия, полиэтиленгликоля, полиэфирамина и диэтилентриамина. Показано, что органические ингибиторы превосходят неорганические ингибиторы гидратации глинистых сланцев. По сравнению с NaCl, KCl демонстрирует более сильные ингибирующие свойства, препятствующие набуханию глины изза меньшего размера гидратированного иона. Что касается органических ингибиторов, то полиэфирамин и диэтилентриамин демонстрируют более высокие ингибирующие свойства, поскольку они могут проникать в слой глины через протонированные аминогруппы и вытеснять молекулы воды. В то же время другие активные центры могут образовывать водородные связи с поверхностью глины, препятствуя проникновению молекул воды. Аминогруппы с концевыми полиэфираминными группами могут связывать смежные кристаллические решетки друг с другом и минимизировать межслойное пространство для гидратации. Кроме того, адсорбция делает глину более гидрофобной и препятствует проницаемости молекул воды. Согласно представленным экспериментальным результатам, полиэфирамин обладает лучшими характеристиками по сравнению с другими ингибиторами, а ингибиторы, полученные из полиаминов, должны стать предметом дальнейшего изучения. Диэтилентриамин можно модифицировать с помощью некоторых экспериментальных методов, чтобы изменить длину его углеродной цепи, молекулярную массу и т. д., придавая ему лучшие ингибирующие свойства. В этом направлении имеются неограниченные возможности для дальнейшего развития. Кроме того, физические и химические свойства глинистых минералов при бурении нефтяных и газовых скважин в полевых условиях зависят от емкости катионного обмена, структуры глинистых минералов, размера частиц и природы раствора. Следовательно, свойства глины при промысловых работах следует комбинировать для определения наиболее подходящих ингибиторов и других совместимых добавок.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (National Natural Science Foundation of China, № 51104122) и Программы прикладных фундаментальных исследований Департамента науки и технологий провинции Сычуань (Applied Basic Research Program of Science and Technology Department of Sichuan Province, № 2018JY0302).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Xiaodong Bai, ORCID – http://orcid.org/0000-0002-9309-6368

Yuqian Xu, ORCID - http://orcid.org/0000-0003-0591-3813

Xuepeng Zhang, ORCID - http://orcid.org/0000-0003-1040-2268

Xuemei Yong, ORCID – http://orcid.org/0000-0002-7435-099X

Zhenyu Li, ORCID - http://orcid.org/0000-0003-0994-0405

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Cao C., Pu X., Wang G., Huang T. Comparison of shale inhibitors for hydration, dispersion, and swelling suppression // Chem. Technol. Fuels Oils. 2018. V. 53. P. 966–975. https://doi.org/10.1007/s10553-018-0886-y

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

- Bai X., Zhang X., Ning T., Luo Y., Zhou S. Preparation, characterization and properties of SiO₂ expansible composite microspheres for water-based drilling fluid // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2020. V. 30. P. 1172–1183. https://doi.org/10.1007/s10904-019-01270-5
- Zhang L., Li T., Huang L., Ye Z., Ye Z., Yan X., Li L., Deng Q., Chen G., Zhang J., Zhang Z. Preparation and application of melamine cross-linked poly ammonium as shale inhibitor // Chem. Cent. J. 2018. V. 12. P. 44–49. https://doi.org/10.1186/s13065-018-0410-9
- Bai X., Yang Y., Xiao D., Pu X., Wang X. Synthesis, characterization, and performance evaluation of the AM/AMPS/DMDAAC/SSS quadripolymer as a fluid loss additive for water-based drilling fluid // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. P. 41762/1-41762/9. https:// doi.org/10.1002/app.41762
- Saboorian-Jooybari H., Dejam M., Chen Z. Heavy oil polymer flooding from laboratory core floods to pilot tests and field applications: Half-century studies // J. Pet. Sci. Eng. 2016. V. 142. P. 85–100. https://doi. org/10.1016/j.petrol.2016.01.023
- Olayiwola S.O., Dejam M. A comprehensive review on interaction of nanoparticles with low salinity water and surfactant for enhanced oil recovery in sandstone and carbonate reservoirs // Fuel. 2019. V. 241. P. 1045–1057. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.122
- Luo Z., Wang L., Yu P., Chen Z. Experimental study on the application of an ionic liquid as a shale inhibitor and inhibitive mechanism // Appl. Clay Sci. 2017. V. 150. P. 267–274. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.038
- Jiang G., Zhang X., Dong T., Xuan Y., Wang L., Jiang Q. A new inhibitor of P(AM-DMDAAC)/PVA intermacro-molecular complex for shale in drilling fluids // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. № 1. P. 45581/1 https:// doi.org/10.1002/app.45584.
- Suter J.L., Coveney P.V., Anderson R.L., Greenwell H.C., Cliffe S. Rule based design of clay-swelling inhibitors // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 4572–4586. https:// doi.org/10.1039/c1ee01280k
- van Oort E. On the physical and chemical stability of shales // J. Pet. Sci. Eng. 2003. V. 38. P. 213–235. https:// doi.org/10.1016/S0920-4105(03)00034-2
- Boulet P., Bowden A.A., Coveney P.V., Whiting A. Combined experimental and theoretical investigations of clay-polymer nanocomposites: Intercalation of single bifunctional organic compounds in Na⁺-montmorillonite and Na⁺-hectorite clays for the design of new materials // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2540–2550. https://doi. org/10.1039/B307752G
- 12. *Liu X.-D., Lu X.-C.* A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions // Angew.

Chem., Int. Ed. 2006. V. 118. P. 6300–6303. https://doi. org/10.1002/anie.200601740

- Naeimavi M., Khazali F., Abdideh M., Saadati Z. Potassium sorbate as substitute for KCl to shale inhibition in water-base drilling fluids // Energy Sources. Part A. 2019. Ahead of print. 15 pp. https://doi.org/10.1080/155 67036.2019.1663303.
- Peng B., Luo P., Guo W., Yuan Q. Structure-property relationship of polyetheramines as clay-swelling inhibitors in water-based drilling fluids // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. P. 1074–1079. https://doi.org/10.1002/app.38784
- Zhong H., Huang W., Qiu Z., Cao J., Xie B., Wang F., Zheng W. Inhibition comparison between polyether diamine and formate salts as shale inhibitor in water-based drilling fluid // Energy Sources. Part A. 2015. V. 37. P. 1971–1978. https://doi.org/10.1080/15567036. 2011.654315
- Wang L., Liu S., Wang T., Sun D.-J. Effect of poly(oxypropylene)diamine adsorption on hydration and dispersion of montmorillonite particles in aqueous solution // Colloids Surf. A. 2011. V. 381. P. 41–47. https://doi. org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.008
- Zhang J., Hu W., Zhang L., Li T., Cai D., Chen G. Investigation of ammonium-lauric salt as shale swelling inhibitor and a mechanism study // Adsorpt. Sci. Technol. 2019. V. 37. P. 49–60. https://doi.org/10.1177/0263617418809832
- Tu C., Li N., Zhu L., Zhou L., Su Y., Li P., Zhu X. Cationic long-chain hyperbranched poly(ethylene glycol) s with low charge density for gene delivery // Polym. Chem. 2013. V. 4. P. 393–401. https://doi.org/10.1039/ C2PY20523H
- Fan J., Zhu H., Li R., Chen N. Montmorillonite modified by cationic and nonionic surfactants as high-performance fluid-loss-control additive in oil-based drilling fluids // J. Dispersion Sci. Technol. 2015. V. 36. P. 569–576. https:// doi.org/10.1080/01932691.2014.917052
- Hortal A.R., Hurtado P., Martínez-Haya B., Arregui A., Bañares L. Solvent-free MALDI investigation of the cationization of linear polyethers with alkali metals // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 8530–8535. https://doi. org/10.1021/jp802089r
- Lin J.-J., Cheng I-J., Wang R., Lee R.-J. Tailoring basal spacings of montmorillonite by poly(oxyalkylene)diamine intercalation // Macromol. 2001. V. 34. P. 8832–8834. https://doi.org/10.1021/ma011169f
- 22. Greenwell H.C., Harvey M.J., Boulet P., Bowden A.A., Coveney P.V., Whiting A. Interlayer structure and bonding in nonswelling primary amine intercalated clays // Macromol. 2005. V. 38. P. 6189–6200. https://doi. org/10.1021/ma0503817
- 23. Greenwell H.C., Bowden A.A., Chen B., Boulet P., Evans J.R.G., Coveney P.V., Whiting A. Intercalation and

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 2 2021

in situ polymerization of poly(alkylene oxide) derivatives within M⁺-montmorillonite (M = Li, Na, K) // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 1082–1094. https://doi. org/10.1039/b505217c

- Xi Y., Ding Z., He H., Frost R.L. Structure of organoclays – An X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 277. P. 116–120. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.053
- 25. Jiang G., Liu T., Ning F., Tu Y., Zhang L., Yu Y., Kuang L. Polyethylene glycol drilling fluid for drilling in marine Gas hydrates-bearing sediments: An experimental study // Energies. 2011. V. 4. № 1. P. 140–150. https://doi. org/10.3390/en4010140
- Zhang S., Sheng J., Qiu Z. Maintaining shale stability using polyether amine while preventing polyether amine intercalation // Appl. Clay Sci. 2016. V. 132. P. 635–640. https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.015
- Zhong H., Qiu Z., Sun D., Zhang D., Huang W. Inhibitive properties comparison of different polyetheramines in water-based drilling fluid // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015.
 V. 26. P. 99–107. https://doi.org/doi.org/10.1016/j. jngse.2015.05.029
- Zhang J., Hu W., Zhang L., Li T., Cai D., Chen G. Investigation of ammonium-lauric salt as shale swelling inhibitor and a mechanism study // Adsorpt. Sci. Technol. 2019. V. 37. P. 49–60. https://doi.org/10.1177/0263617418809832
- 29. Bai X., Wang H., Luo Y., Zheng X., Zhang X., Zhou S., Pu X. The structure and application of amine-terminated

hyperbranched polymer shale inhibitor for water-based drilling fluid // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 46. P. 45466/1. https://doi.org/10.1002/app.45466

- Akhtarmanesh S., Shahrabi M.J.A., Atashnezhad A. Improvement of wellbore stability in shale using nanoparticles // J. Pet. Sci. Eng. 2013. V. 112. P. 290–295. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.11.017
- 31. Luo Z., Pei J., Wang L., Yu P., Chen Z. Influence of an ionic liquid on rheological and filtration properties of water-based drilling fluids at high temperatures // Appl. Clay Sci. 2017. V. 136. P. 96–102. https://doi. org/10.1016/j.clay.2016.11.015
- 32. Wang L., Liu S.-Y., Wang T., Sun D.-J. Effect of poly(oxypropylene)diamine adsorption on hydration and dispersion of montmorillonite particles in aqueous solution // Colloids Surf. A. 2011. V. 381. P. 41–47. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.008
- 33. Huang X., Shen H., Sun J., Lv K., Liu J., Dong X., Luo S. Nanoscale laponite as a potential shale inhibitor in water-based drilling fluid for stabilization of wellbore stability and mechanism study // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. P. 33252–33259. https://doi. org/10.1021/acsami.8b11419
- 34. Wu W. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Colloid and surface phenomena // Clays Clay Miner. 2001. V. 49. P. 446–452. https://doi. org/10.1346/CCMN.2001.0490511