СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 5, 2021

Высокоселективные полисилоксановые мембраны для разделения газов и жидкостей (обзор) Е. А. Грушевенко, И. Л. Борисов, А. В. Волков	571
Катализаторы гидрирования/дегидрирования для систем хранения водорода на основе жидких органических носителей (обзор) И. А. Макарян, И. В. Седов	591
К вопросу идентификации адамантанов С ₁₁ -С ₁₃ в нефтях Г. А. Гаджиев, М. В. Гируц, Д. С. Вылекжанина, Е. А. Буров, Г. Н. Гордадзе	606
Анализ геохимических параметров нефтей месторождений Калининградской области и его значение для нефтедобычи Е. С. Охотникова, Т. Н. Юсупова, Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева, Р. З. Мухаметшин	611
Связь валентных колебаний алифатических групп со структурно-геохимическими характеристиками нефтей единого генетического типа на примере месторождения Турия-север (Паннонский бассейн, Сербия)	
<i>Е. Стеванович, А. Р. Ракитин, К. Стоянович</i> Химическая неоднородность нефтяных осадков, образующихся в потоке флокулянта, по данным ИК-Фурье микроскопии и химической визуализации	620
А. С. Шалыгин, Е. С. Милованов, С. С. Лкушкин, О. П. Мартоянов Регулирование величины поверхностного натяжения для повышения устойчивости асфальтенов в легкой/тяжелой нефти с использованием поверхностно-активных веществ Majid Razipour Mohammad Samipour Giri Nasrollah Majidian	642
Синтез, идентификация и выделение сложных эфиров пентаэритрита и линейных карбоновых кислот С ₄ –С ₇	(52
В. В. Емельянов, Е. Л. Красных, Д. А. Фетисов, С. В. Леванова, В. А. Шакун Новые напряженные алициклические углеводороды на основе 5-метилен-2-норборнена Д. П. Зарезин, М. А. Рудакова, В. О. Самойлов, М. У. Султанова, А. Л. Максимов, М. В. Бермешев	652 659
Кинетическая характеристика константы скорости реакции в многокомпонентных реакционных системах <i>Н А Самойлов</i>	667
Экстрактивное выделение основных и нейтральных соединений азота из нафты и керосина глубокими эвтектическими растворителями на основе триэтиламина и ароматических кислот Linhai Liu, Weniing Xie Xunzheng, Liu, Hansun Fang, Yangning Wen, Chenhua Shu	681
Влияние сульфо-групп в структуре пористых ароматических каркасов на активность платиновых катализаторов в гидродеоксигенации компонентов бионефти <i>М. А. Калинина, Л. А. Куликов, К. А. Чередниченко, А. Л. Максимов, Э. А. Караханов</i>	692

В настоящем и последующих номерах журнала "Нефтехимия" мы публикуем ряд статей, подготовленных по материалам VIII Всероссийской научно-практической конференции "Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа", прошедшей 28 сентября – 2 октября 2020 г. в г. Томске в Институте химии нефти Сибирского отделения РАН

ПО МАТЕРИАЛАМ КОНФЕРЕНЦИИ

Изменение структуры высокомолекулярных компонентов высокосернистого гудрона в процессе инициированного крекинга

А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов

УДК 66.081.6-278

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ (ОБЗОР)

© 2021 г. Е. А. Грушевенко^{1,*}, И. Л. Борисов¹, А. В. Волков¹

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

> Поступила в редакцию 30 июня 2021 г. После доработки 15 июля 2021 г. Принята к публикации 28 июля 2021 г.

В обзоре рассмотрены наиболее перспективные подходы по увеличению селективности мембран на основе полисилоксанов. Их можно разделить на три группы: 1) создание новых мембранных материалов путем сополимеризации; 2) модификация полисилоксановой цепи (по основной и боковой цепи); 3) разработка гибридных мембран. В обзоре дан критический анализ всех трех подходов и сделаны заключения о перспективах создания высокоселективных мембранных высокопроизводительных мембран на их основе. Материал представлен с точки зрения прикладных аспектов мембран на основе полисилоксанов.

Ключевые слова: силиконовые каучуки, полидиметилсилоксан, мембраны, мембранная технология, первапорация, газоразделение, полиорганосилоксаны

DOI: 10.31857/S0028242121050014

Мембранные технологии широко применяются в разделении газовых и жидких сред, в том числе для задач нефте-, газопереработки и нефтехимии [1–4]. Примером таких разделительных задач являются: получение азота из воздуха [5–7], выделение гелия из природного газа [8, 9] и выделения водорода из технологических потоков [10–13], улавливание легколетучих органических соединений из воздушных сред [1, 14] и др.

Полисилоксаны (силиконовые каучуки) – полимерные мембранные материалы, получившие широкое распространение в производстве коммерческих мембран [2, 15], которые преимущественно применяются для таких процессов как газоразделение [16], пароразделение [17] и первапорация [4].

В непористых мембранных материалах транспорт газов и паров происходит по механизму «растворение–диффузия» [18]. Силоксановые каучуки относятся к группе мембранных материалов, для которых определяющий вклад в селективность мембраны вносит составляющая растворимости. Таким образом, через полисилоксановые мембраны будут преимущественно проникать хорошо конденсирующиеся соединения (углеводороды C₃₊, спирты, легколетучие органические соединения и др.), которые зачастую являются крупными органическими молекулами.

Самым широко изученным и используемым полисилоксаном является полидиметилсилоксан (ПДМС) – материал с высокой проницаемостью [19-22]. Это его свойство обусловлено высокой гибкостью полисилоксановой цепи (T_o(ПДМС) = -125°C [23, 24]). При комнатной температуре ПДМС находится в высокоэластическом состоянии, что требует осуществления его химической сшивки для обеспечения требуемых механических свойств [25, 26]. В то же время ПДМС демонстрирует относительно небольшие значения селективности газоразделения, например компонентов воздуха или низших углеводородов (идеальная селективность $CO_2/N_2 = 9.5$ [27], *н*-C₄H₁₀/CH₄ = 17, а в бинарной смеси $3\% \mu$ -C₄H₁₀/ 97% CH₄ = 5 [21]). В этой связи большое внимание уделяется разработке мембранных материалов и мембран на основе полисилоксанов с повышенными разделительными характеристиками [16, 28-31]. Для создания высокоселективных мембранных материалов на основе полисилоксанов применяют как химические (сшивка [32], сополимеризация [33], модификация основной [34] и боковой цепи [31], и др.), так и физические методы дизайна полисилоксанов (получение гибридных мембран (цеолитов [35, 36], активированный углей [37], силикалитов [38] и др).

В обзоре рассмотрены наиболее перспективные подходы по увеличению селективности мембран на основе полисилоксанов, а также основные области их применения в мембранной технологии.

Создание новых мембранных материалов путем сополимеризации

Одним из распространенных подходов в области дизайна мембранных материалов является сополимеризация различных мономеров. Современные синтетические возможности позволяют разрабатывать и получать блок-сополимеры с широким спектром физических и химических свойств. Соотношение органического и неорганического блоков определяет мембранные свойства материала (проницаемость, селективность, механические свойства). Такой подход позволяет получить новые мембранные материалы с улучшенными свойствами. К примеру, наличие в силоксановой цепи жестких блоков на основе стеклообразных полимеров приводит к улучшению механических свойств и пленкообразующей способности при сохранении высоких коэффициентов проницаемости [39-41]. Сополимеризацию силоксанов проводят также совместно с поликарбонатами [42], полистиролом [33], полиалкилметакрилатами [30], полиэфирами [43], полисилфениленсилоксаном [44, 45]; однако, совместимость полисилоксановой цепи с углеводородной ограничена. Как отмечалось в работе И.М. Райгородского и др. [40], «термодинамическая и механическая несовместимость органических и кремнийорганических блоков вызывает агрегацию каждого из них в отдельные фазы и возникновение двухфазной морфологии», что может приводить к фазовому расслоению. Например, для блок-сополимеров поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с ПДМС в работе [46] авторы указывают, что смесь двух непрерывных фаз возможна только в интервале содержания ПДМС от 25 до 40 об. %. При содержании ПДМС более 40 об. % полученная система представляет собой дисперсию пластинчатых частиц ПВТМС в среде ПДМС; при менее 25 об. % полученная двухфазная система содержит игольчатые частицы ПДМС в ПВТМС.

При получении блок-сополимеров полиоргано-полисилоксан исходные кремнийорганические соединения могут быть различными: циклосилоксаны, непредельные силоксаны, кремний- и карбофункциональные силоксаны, а также могут содержать различные активные группы. Такие сополимеры получают полимеризационным, полимеризационно-поликонденсационным и поликонденсационными методами [40]. Так, например, методом живой полимеризации был синтезирован полистирол-полисилоксан (схема 1) [47]:

Введение 40 мол. % полистирола к ПДМС путем блок-полимеризации позволило увеличить фактор разделения в 7.5 раз, а проницаемость при первапорационном разделении смеси 0.05 мас. % бензол/вода – на 20% [33]. Авторы работы [33] отмечают, что такой эффект вызван увеличением сорбции бензола в блок-сополимере по сравнению с чистым ПДМС.

В работе [48] представлены мультиблок-сополимеры, включающие звенья ПДМС и ароматических полиамидов (количество ПДМС в сополимере варьировали от 26 до 75 мас. %). Коэффициенты проницаемости полученных полимерных пленок по кислороду и азоту возрастали при повышении доли блоков силоксана. При содержании силоксана 75% в сополимере коэффициент проницаемости по кислороду составил 224 Баррер¹, селективность кислород/азот – 2.3, в то время как для сополимера с 46% силоксана коэффициент проницаемости по кислороду составил 41 Баррер, селективность кислород/азот – 2.4. Введение силоксановых блоков в жесткоцепной полиамид приводит к увеличению сегментальной подвижности цепи, что, в свою очередь, повышает величину коэффициента проницаемости.

Силоксановые блок-сополимеры обладают рядом преимуществ перед традиционными силиконовыми каучуками благодаря хорошим механическим и пленкообразующим свойствам. В ЗАО НТЦ «Владипор» (г. Владимир, Россия) были изготовлены композиционные газоразделительные мембраны с селективным слоем на основе блоксополимера α, ω -бис(диэтиламино)диорганосилоксанового

¹ Баррер = $1 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{см} \cdot \text{сm}^{-2} \cdot \text{c}^{-1} \text{см} \text{ рт.ст.}^{-1}$.



где D₃ - гексаметилциклотрисилоксан, D₄ - октаметилциклотетрасилоксан.



олигомера с фенилсилсесквиоксанов (Лестосил^{ТМ}), синтезированного в OAO «Полимерсинтез» (Владимир, Россия) [49-52]. В НПО «Химволокно» (г. Мытищи, Россия) разработали половолоконную мембрану из блок-сополимеров полисилоксана и поликарбоната (Карбосил^{ТМ}), синтезированного в ГНИХТЭОС (Москва, Россия) [51, 52]. Также был синтезирован блок-сополимер олигоарилата с олигодиметилсилоксаном, получивший название «Силар» [52, 53]. В настоящее время мембраны на основе данных сополимеров выпускает «Владипор» (Владимир, Россия) - это серия газоразделительных композитных мембран МДК². Данные мембраны характеризуются высокими, по сравнению с ПДМС, разделительными характеристиками; при этом в процессе их получения отсутствует стадия химической сшивки [52]. В работе [44] показано, что мембрана МДК-З (Владипор, Россия), селективный слой которой выполнен из полидиметилсилоксан-полифенилсополимера силсесквиоксан, обладает большим фактором разделения при термопервапорационном разделении смеси 1 мас. % н-бутанол-вода (11.5) в сравнении с промышленной мембраной Pervatech PDMS с

селективным слоем на основе ПДМС (7.8), разработанной компанией «Pervatech» (Нидерланды) для органофильной первапорации.

Модификация полисилоксанов по основной и боковой цепи

Химическую модификацию полисилоксанов проводят в процессе полимеризации или полимераналогичных превращений. Данный подход направлен на включение углеводородных и функционализированных фрагментов в основную [31, 54–58] или боковую [29, 31, 56, 59] цепь полисилоксана.

Модификация по основной цепи. Такая модификация основной цепи полиметилсилоксанов осуществляется при полимеризации соответствующих циклокарбосилаксанов путем раскрытия цикла (схема 2) [57, 60, 61] или путем гидролитической поликонденсации (схема 3) [62–64].

Сравнительно небольшое количество работ посвящено синтезу циклокарбосиланов и полидиметилсилалкиленов, а также изучению транспортных свойств мембран на их основе [31, 55–58]. В работе [34] изучены газотранспортные свойства полидиметилсилдиметилен- и полидиметилсилтримети-

² Газоразделительные композитные мембраны типа МДК. Владипор. URL: http://www.vladipor.ru/catalog/&cid=008.



Схема 2. Схема полимеризации с раскрытием цикла циклокарбосилаксана с н-метиленовыми группами [57].



(1-Нафтил)фенилвинил-(-)-ментоксисилан



Схема 3. Схема гидролитической поликонденсации (1-нафтил)фенилвинил-(–)-ментоксисилана с получением поли[{(1S)-1-(1-нафтил)-1-фенил-3,3-диметилдисилоксан-1,3-диил}этилен] (адаптировано из [62]). Pt–DVTMDS – катализатор Карстеда (комплекс платины(0) и дивинилтетраметилдисилоксана).

лендиметилсилоксана. Введение трех метиленовых фрагментов в основную цепь ПДМС приводит к снижению коэффициента проницаемости по *н*-бутану с 14000 до 6600 Баррер³ при одновременном увеличении идеальной селективности разделения *н*-бутан/метан с 11 до 15. Таким образом, изменение длины углеводородного фрагмента в основной цепи поликарбосилоксанов может применяться для создания мембранного материала с большей селективностью для решения задач разделения низших углеводородов. В работе Штерна и др. [31] было исследовано влияние структуры углеводородного фрагмента в основной цепи полидиметилсилоксана. Были изучены полимеры, содержащие линейные алифатические фрагменты (2, 6, 8 метиленовых групп), а также фениленовые группы с атомами кремния в орто- и пара-положении. Авторы отмечают, что введение крупных углеводородных фрагментов в основную цепь полисилоксана приводит к снижению газопроницаемости полимеров (коэффициент проницаемости по кислороду снижался с 933 до 11 Баррер, по углекислому газу с 4553 до 64 Баррер) и увеличению селективности разделения (селективность по паре кислород/азот возрастала с 2.0 до 3.3). Однако, данные подходы предполагают многостадийный синтез исходных мономеров [65]. Кроме того, например, получение циклических карбосилоксанов сопряжено с невысоким выходом целевого продукта, что делает ак-

³ Здесь и далее измерение коэффициента газопроницаемости проводили при 30°С и давлении, стремящемся к нулю (если не указано иное).

$$p[R_2SiO]_4 + AB \xrightarrow{Kat} AO[R_2SiO]_d B + [R_2SiO]_z$$

AB = H₂O, R₃SiOSi(X₂)R, R_nSiX_{4-n}; R = H, алифатический, ароматический, карбо-функциональный заместитель; n = 0-3.

Схема 4. Получение полиорганосилоксанов путем поликонденсации.

$$q\mathbf{R}_{n}\mathbf{SiX}_{4-n} + z\mathbf{R}_{m}^{1}\mathbf{SiX}_{4-n} \xrightarrow{+\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}} [\mathbf{R}_{n}\mathbf{Si(OH)}_{4-n-p}\mathbf{O}_{p/2}]_{q} [\mathbf{R}_{m}^{1}\mathbf{Si(OH)}_{4-m-p}\mathbf{O}_{p/2}]_{q}$$
$$\longrightarrow [\mathbf{R}_{n}\mathbf{Si(OH)}_{(4-n)/2}]_{q} [\mathbf{R}_{m}^{1}\mathbf{SiO}_{(4-m)/2}]_{z}$$

X = галоген, алкокси-, арокси-, ацилокси-, амино- или другая гидролизуемая группа; $R, R^1 = H$, алифатический, ароматический, карбо функциональный заместитель; n = 0-3.

Схема 5. Механизм поликонденсации.



Схема 6. Реакция получения модифицированного полиметилсилоксана.

туальным дальнейший поиск оптимальных путей синтеза мономеров [66].

Модификация по боковой цепи. Получение полиорганосилоксанов с различными боковыми заместителями может быть осуществлено как путем полимеризации [67], так и полимераналогичных превращений [68–70]. Исследователи применяли такие подходы, как гидролитическая поликонденсация (схема 4). Подробнее механизм поликонденсации в присутствии воды представлен на схеме 5 [67]. Стоит отметить, что данный способ представляет собой многоступенчатый синтез от хлорсиланов до карбофункциональных кремнийорганических соединений [67].

Второй способ синтеза полисилоксанов, замещенных по боковой цепи, впервые предложеный в работе [29], заключается в модификации силоксановой цепи путем полимераналогичных превращений. Такие замещенные полисилоксаны получают по реакции гидросилилирования при взаимодействии полиметилгидросилоксана (ПМГС) с 1-алкеном в присутствии Pt-содержащего катализатора

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

(катализатор Карстеда или катализатор Спайера) (схема 6) [63].

Штерн и др. [31] исследовали газотранспортные свойства полиметилсилоксанов с различными боковыми группами, включая метильную, этильную, пропильную, октильную и фенильную. Показано, что по мере роста объема заместителя возрастает температура стеклования, что означает снижение подвижности полимерной цепи. Как следствие, в ряду заместителей метил–этил–пропил–октил–фенил наблюдалось снижение коэффициента проницаемости по кислороду: 933–312–383–190– 32 Баррер, соответственно. Значение селективности для пары кислород/азот увеличилось с 2.0 до 3.1 с увеличение объема бокового заместителя [31].

В работе [56] было исследовано влияние структуры основной цепи полимера на проницаемость кислорода и азота силиконовых полимеров с общей формулой (MeRSiO)_x, где R представляет собой алкил, арил или CH₂CH₂CF₃. Было обнаружено, что при увеличении размера алкильной группы от C1 до C8 коэффициент проницаемости заметно снижалась (по O_2 от 78 до 20 Баррер) при повышении селективности O_2/N_2 (от 2.10 до 2.29). Введение же бензольного кольца в боковую цепь полисилоксана привело к снижению коэффициента проницаемости более чем на порядок (2.5 Баррер) при повышении селективности O_2/N_2 до 2.98 в сравнении с линейными алкильными заместителями.

Ашвор и др. [59] исследовали влияние эфирной боковой группы на газопроницаемость полисилоксановых полимеров. Было показано, что с увеличением количества эфирных групп от 0 до 24.1% увеличивался коэффициент растворимости CO₂. Как следствие, возросла селективность CO₂/CH₄ с 3.14 до 3.92.

В работе [71] было предложено проведение модификации полиметилгидросилоксана 1-алкеном и сшивки 1,7-октадиеном in situ в присутствии катализатора Карстеда. Такой подход позволил в одну стадию получать мембраны из полиалкилметилсилоксанов. Проведение модицификации и сшивки по реакции гидросилилирования позволяет также использовать один катализатор, что повышает экономическую эффективность данного подхода. Стоит отметить, что простота предложенного способа позволила в дальнейших работах авторов изучить влияние различных сшивающих агентов на газотранспортные свойства мембран с полиоктилметилсилоксана (ПОМС) [72] и полидецилметилсилоксана [73]. Показано, что увеличение длины сшивающего агента (дивинилтетраметилдисилоксан – ПДМС (Mn = 25000 г/моль) приводит к снижению идеальной селективности по паре газов н-бутан/метан (с 26 до 22) и повышению коэффициента проницаемости (от 9600 до 9800 Баррер при давлении над мембраной 0.8 бар) [72].

Химическая сшивка. Большинство полисилоксанов при комнатной температуре представляет собой вязкие жидкости. Для получения сплошных мембран с требуемыми механическими характеристиками проводят химическую сшивку полимера по функциональным группам. Наиболее распространена сшивка алкоксисиланами по концевым силанольным группам полимера в присутствии оловянных катализаторов [29, 34, 59, 74–76]. Использование функциональных алкоксисилонов R'Si(OR)₃ (к примеру R' – винильная [75] или фенильная [74] группа) позволяет получить ПДМС с различными плотностью сшивки, температурой

стеклования, гидрофобностью и транспортными свойствами. Так, в работе [76] повышение содержания тетраэтоксисилана в реакционной смеси ПДМС с 0 до 30 мас. % приводит к снижению коэффициента проницаемости по кислороду с 640 до 185 Баррер (при 0.5 бар). Стоит отметить, что свойства мембраны, получаемой в процессе сшивки, зависят не только от типа сшивающего агента, но и от условий проведения реакции сшивки (температуры, растворителя, условий сушки и др.) [77–79]. К примеру, авторы работы [80] связывают снижение коэффициента проницаемости ПДМС по метану с 1000 до 480 Баррер при увеличении температуры проведения реакции сшивки с 75 до 100°С с уменьшением доли свободного объема в полимере (при 0.4 бар).

Разработка гибридных мембран

Гибридные мембраны (англ. mixed matrix membranes, MMMs) представляют собой двухфазную систему. Непрерывная матрица полимерного мембранного материала наполнена диспергированными частицами чаще всего неорганической природы. Введение таких частиц позволяет изменить транспортные свойства мембранного материала, например увеличить селективность разделения или свободный объем полимерной матрицы [81]. Однако, стоит отметить, что при получении гибридных мембран необходимо решать ряд задач, связных с синтезом и дезинтеграцией частиц субмикронного или нанометрового уровня, повышением их совместимости с полимерной матрицей (для их равномерного распределения в объеме мембраны), а также нанесением тонкого бездефектного селективного слоя из гибридного материала на пористую подложку.

В первых работах по созданию гибридных мембран на основе силоксанового полимера в качестве наполнителей были использованы молекулярные сита. Наиболее распространенные из них – активированные цеолиты (А, Ү, ZSM-5, ZIF-8) [35, 36, 82–84]. Такие добавки позволяют образовать в полимерной матрице дополнительные сорбционные центры, что, в свою очередь, приводит к увеличению селективности переноса углеводородов через мембрану. Включение небольшой объемной доли неорганических наполнителей в полимерную

Наполнитель	Газы	Селективность раздеоления газов	Проницаемость/коэффициент проницаемости ^а	Источник
ZIF-8 (10%)	20% C ₃ H ₈ /80% N ₂	24	C ₃ H ₈ – 1000 GPU	[35]
Silicalite-1 (40%)	СО ₂ и N ₂	12	CO ₂ – 5000 Баррер	[36]
Silicalite-1 (50%)	CO ₂ и CH ₄	5.7	CO ₂ – 3150 Баррер	[86]
Silicalite-1 (59%)	CO ₂ и CH ₄	30	CO ₂ – 1910 Баррер	[90]
5A (50%)	CO ₂ и CH ₄	28	CO ₂ – 1800 Баррер	[90]
Наночастицы кремнезема	15% C ₃ H ₆ /85% N ₂	7.5	$C_3H_6 - 75 \text{ GPU}$	[91]
POSS	С ₃ Н ₈ и СН ₄	10	С ₃ H ₈ – 10500 Баррер	[95]

Таблица 1. Влияние дисперсной фазы на газотранспортные свойства ПДМС-мембран

^a 1 Баррер = 1×10^{-10} см³ см см⁻² с⁻¹ см рт.ст.⁻¹; 1 GPU = 1×10^{-6} см³ см⁻² с⁻¹ см рт.ст.⁻¹.

матрицу может привести к значительному увеличению общей эффективности разделения, как это предсказывает модель Максвелла [85–87]. Уравнение Максвелла (1) позволяет оценить результирующую проницаемость гибридной мембраны (P_{eff}) исходя из доли неорганических частиц (Φ_d) в полимере и проницаемости дисперсной (P_d) и непрерывной (P_c) фаз [(85)]:

$$P_{\rm eff} = P_c \left(\frac{P_d + 2P_c - 2\Phi_d \left(P_c - P_d \right)}{P_d + 2P_c + 2\Phi_d \left(P_c - P_d \right)} \right).$$
(1)

Пионерская работа была выполнена В.Р. Паулем и Д.Р. Кемпом [88] и расширена С. Кулпратипанжа. и соавторами [89]. Согласно работе [88] введение цеолита 5А в силиконовый каучук не улучшило разделительных свойств полимера по паре газов СО₂/СН₄. Авторы отметили также, что введение частиц в матрицу силиконового каучука существенно повышает время запаздывания при измерении коэффициента диффузии, что по их мнению негативно сказывается на проницаемости мембраны. Первый успех (значительное повышение селективности O₂/N₂ и CO₂/CH₄) был достигнут для мембран на основе полидиметилсилоксана и этиленпропилендиенового каучука с добавками цеолитов [90]. Дж.М. Дюваль и соавторы [90] показали, что цеолиты (силикалит-1, 13Х и КҮ) в значительной степени улучшают характеристики разделения каучуковых полимеров для смеси СО₂/СН₄. В работе [86] обнаружено повышение коэффициента проницаемости по О2 (от 571 до 655 Баррер (при давлении 1 бар) и селективности по O_2/N_2 (от 2.14 до 2.92)

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

при введении силикалита-1 в силиконовый каучук. В работе [35] было показано, что введение цеолита ZIF-8 приводит к увеличению селективности при разделении смеси пропан (20%)-азот (80%) при давлении над мембраной 2 бар с 14.5 (ПДМС) до 21 (ПДМС/20% ZIF-8) при падении проницаемости с 155 до 98 GPU (единица gas permeation units). Как показано в [28, 37], с увеличением содержания активированного угля в исходной матрице ПОМС уменьшается его газопроницаемость и увеличивается селективность разделения пары н-С₄H₁₀/CH₄. При этом наблюдается повышение газопроницаемости по бутану с увеличением давления сырья, а значения селективности проходят через максимум при значениях давления исходной смеси 20-30 бар. Аналогичный эффект уменьшения проницаемости мембраны с увеличением соотношения неорганический компонент/полимер наблюдали авторы [36] для мембран ПДМС, наполненных цеолитами. В работе [91] в селективный слой мембран ПДМС на полисульфоновой подложке вводили наночастицы кремнезема. Это позволило увеличить фактор разделения смеси пропилен/азот с 5.2 до 7.3. Основной причиной хорошего взаимодействия полисилоксанов и цеолитов исследователи считают гибкость полимерной цепи. Обощение транспортных свойств полисилоксановых гибридных мембран представлено в табл. 1.

В последние годы большой интерес исследователи проявляют к введению каркасных структур в качестве дисперсной фазы при создании гибридных полисилоксановых мембран. Так, полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны (POSS) получили широкое распространение [92–97]. В отличие

от обычных наполнителей, для POSS характерен размер частиц около 2 нм и гибкая структура. Кроме того, он может быть функционализирован различными группами, прикрепленными к внешним атомам кремния. Именно разнообразные функциональные группы и хорошая совместимость с полимерами позволили POSS, как добавке, найти применение при создании лабораторных образцов мембран для первапорации [92-94] и газоразделения [95]. В первую очередь это связано с тем, что в данном случае POSS выступает в как качестве добавки, так и сшивающего агента. Введение же 40 мас. % нанонаполнителей на основе POSS позволило создать первапорационные мембраны с повышенными значениями селективности (7.5) и проницаемости (300×10³ Баррер по *н*-бутанолу) для выделения 1 мас. % н-бутанола из воды [92].

Обощение транспортных свойств полисилоксановых гибридных мембран представлено в табл. 1.

Разделение газов и паров

На сегодняшний день существует значительное количество газоразделительных модулей на основе силиконовых каучуков, применяемых на пилотном и промышленном уровне для подготовки и переработки газа: Separex (UOP), Medal (Air Liquid), W.R. Grace, MTR, Permea (Air Products), UBE Industries [4, 98, 99]. Основные поставщики систем мембранного разделения смесей органические пары/воздух(газ) - компания MTR [100] и лицензиаты исследовательского центра Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG, прежнее название GKSS): Borsig, SiHi, Dalian Eurofilm [1]. Основное применение мембранные разделительные системы, поставляемые этими компаниями, получили на производстве полиолефинов (выделение мономеров), поливинилхлорида (очистка сбросных газов), этиленоксида и винилацетата (выделение этилена); терминалах хранения нефти и нефтепродуктов (улавливание паров бензинов из отходящих газов); компрессорных станциях транспортировки природного газа (снижение концентрации углеводородов С3+)4,5,6, а также на небольших химических и фармацевтических предприятиях [101]. Впервые установка рекуперации органических паров на основе мембранных технологий была введена в эксплуатацию GKSS «GS-module» в 1989 на хранилище бензина, а к 1995 уже 20 мембранных установок производительностью 100-2000 м³/ч были поставлены на предприятия для рекуперации органических паров [101]. Компания MTR использует в своих мембранных модулях мембраны на основе перфторированных полимерных силиконовых каучуков [102]. Преимуществом таких полимеров является их высокая химическая стойкость [4], они характеризуются пониженными коэффициентами растворимости газообразных углеводородов, не набухают и не разрушаются при контакте с нефтепродуктами [103].

ПДМС широко используют при получении газоразделительных мембран в качестве финишного покрытия, устраняющего дефекты [5, 6, 8, 104]. Газотранспортные свойства ПДМС широко изучены в литературе. В исследовательских работах большое внимание уделяется изучению транспортных свойств силиконовых каучуков при разделении газов, в том числе углеводородов. Причем изучены они как для сплошных пленок [27, 31, 105, 106], так и для композиционных мембран [21, 107]. Для пары газов н-бутан/метан представлены величины коэффициентов проницаемости в диапазоне 930-1500 Баррер для метана и 7200-14000 Баррер для н-бутана [27, 31, 105, 106]. Исследования транспортных свойств мембран на основе ПДМС проводились также на бинарных смесях, содержащих н-бутан, и многокомпонентных смесях, имитирующих состав природного газа. К сожалению, для ПДМС наблюдается существенное снижение селективности при разделении смесей газов. Селективность проницаемости по паре газов н-бутан/ метан по сравнению со значением идеальной селективности снижается с 11 до 5 [21, 106] посколь-

⁴ Dalian Eurofilm Industrial Ltd.Co,P.R.China, URL: http://eurofilm.com.cn/en/product/?id=32 (дата обращения: 10.06.2021).

⁵ Sterling SIHI GmbH, Gas separation by using membranes. URL: http://www.sterlingsihi.com/ (дата обращения: 10.06.2021).

⁶ BORSIG GmbH [Электронный pecypc] / mt.borsig.de/en: BORSIG Membrane product GmbH. URL: http://mt.borsig.de/ en/products.html (дата обращения:10.06.2021).

ку коэффициент проницаемости метана возрастает от 1200 до 1400 Баррер [106].

В последние десятилетия широко исследуется коммерческая мембрана на основе полиоктилметилсилоксана (ПОМС) [21, 28, 37, 108], разработанная в Германии в исследовательском центре GKSS-Forschungszentrum Geestacht GmbH (с 2010 г. – Helmholz-Zentrum Geestacht GmbH) [109]. Поскольку ПОМС – успешно выпускаемые коммерческие мембраны, в открытой печати не представлена методика их получения [37]. Для ПОМС характерна большая, чем для ПДМС селективность по органическим парам, найденная для индивидуальных веществ и при разделении смесей углеводородов [21, 110]. Одной из первых работ, посвященных данному полимеру, была работа Дж. Шульца и К.-В. Райнеманна [21], в которой были представлены свойства композиционной ПОМС-мембраны. Так, мембрана на основе ПОМС продемонстрировала в 2.4 раза большую селективность разделения по паре *н*-бутан/метан (12), чем мембрана на основе ПДМС (5) при разделении бинарной смеси при 10 бар, содержащей 3% н-бутана [21]. В работах [28, 37] представлено создание гибридных мембран на основе ПОМС путем введения в полимерную матрицу частиц активированного угля. В сравнении с композиционными мембранами без наполнителя, гибридные мембраны обладают несколько большими селективностями разделения и меньшими проницаемостями в условиях разделения бинарных смесей: 22 (ПОМС) и 25 (ПОМС-МММ) при давлении бинарной смеси 5 об. % *н*-бутана в метане 10 бар [37].

Внимание исследователей привлекают также и новые мембранные материалы. В том числе, силоксановые полимеры с модифицированной химической структурой. Так, в работах [31] и [56] представлено изучение влияния бокового заместителя силоксановой цепи (этил, пропил, гексил, октил, фенил, 3-фторпропилен) на газопроницаемость мембраны. В работе [56] представлены коэффициенты газопроницаемости полисилоксанов по O_2 и N_2 , а в работе [21] также изучен транспорт углеводородов (метан, пропан) и диоксида углерода. Более поздняя работа [71] направлена на изучение корреляции структура – транспортные свойства полиалкилметилсилоксанов. Стоит отметить, что полидецилметилсилоксан (ПДецМС) показал наибольшую величину идеальной селективности (27) по паре газов н-бутан/метан в ряду полиалкилметилсилоксанов (где алкил – гексил, октил, децил). В последующей работе [111] были представлены разделительные свойства полиалкилметилсилоксанов при разделении восьмикомпонентной модельной смеси углеводородов, моделирующей состав попутного нефтяного газа. И было отмечено, что композиционная мембрана из ПДецМС на микропористой подложке марки МФФК-1 демонстрирует наибольшую селективность разделения при сопоставимой с коммерческими мембранами МДК-3 (Владипор, Россия) и POMS (HZG, Германия) проницаемости по н-бутану [111]. Так, проницаемость по н-бутану составила 850 GPU, а селективность по паре газов н-бутан/метан – 16.7. Перспективным продолжением данной работы является создание половолоконных композиционных мембран [112-114]. Половолоконная геометрия мембраны позволяет интенсифицировать процесс выделения н-бутана [115].

Разделение жидкостей: первапорация

При разделении жидкостей посредством гидрофобной первапорации преимущественно применяют мембраны на основе полисилоксанов. Данный разделительный процесс направлен, в первую очередь, на выделение органических веществ из сточных вод различных химических, нефтехимических, фармацевтических и прочих производств [116]. Использование первапорации распространено также в пищевой промышленности (выделение ароматических компонентов из фруктовых соков) [117] и при разделении продуктов ферментационных процессов (спирты) при получении биотоплив [118]. Большая часть мембран, предназначенных для решения задач гидрофобной первапорации, выполнены на основе полисилоксанов и композиций на их основе – это Pervatech PDMS и POMS⁷, PERVAP 1070, 4060⁸, POMS, MДК-3, MTR 100, 200 [120–123].

Одной из первых работ, посвященной влиянию

⁷ Membranes. PERVATECH. URL: https://pervaporation-membranes.com/products/membranes/.

⁸ SULZER Chemtech. Membrane Technology. URL: https://www. sulzer.com/-/media/files/products/process-techology/reaction_ technology/brochures/membrane technology.ashx.

Функциональная группа R	Химическая структура	Функциональная группа R	Химическая структура
Ацетат	-CH ₂ CO ₂ CH ₃	Метилфениловый эфир	–CH ₂ OPh
Диацетат	$-CH(CO_2CH_3)_2$	Метилэтиловый эфир	-CH ₂ OC ₂ H ₅
Гексаноат	-CH ₂ CO ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃	Этенил	-CH=CH ₂
Ацетонитрил	-CH ₂ N	Амино	$-CH_2N(CH_3)_2$
Октил	-(CH ₂) ₇ CH ₃	Амидо	-CONH ₂
Бензил	CH ₂ Ph	Пиридил	$-(C_5H_4N)$
Пентафторбензил	$-CH_2C_6F_5$	Тридецил	-(CH ₂) ₁₂ CH ₃

Таблица 2. Заместители в боковой цепи полиметилсилоксана [Me(EtR)SiO]_n, изученные в работе [29]

Таблица 3. Селективность и проницаемость мембран Pervap 4060, POMS, Pervatech [130]

Мембрана (компонент)	Проницаемость, моль·м ^{-2} ·ч ^{-1} ·кПа ^{-1}			Селективность		
	Pervap 4060	POMS	Pervatech	Pervap 4060	POMS	Pervatech
Ацетон	4.6	2.3	2.8	0.8	0.6	0.4
Бутанол	14	7.2	6.7	2.0	0.4	0.7
Этанол	4.1	5.3	3.7	0.9	0.5	0.4
Этилацетат	24.2	19.5	14.3	4.4	3.0	23

заместителя в боковой цепи на первапорационные свойства композиционных полисилоксановых мембран при выделении органических соединений из воды, была работа [29]. Ее авторы представили результаты первапорационного выделения фенола, хлороформа, пиридина и метилизобутилкетона из их смесей с водой. Авторами работы [29] был изучен ряд полимеров с различными боковыми заместителями (табл. 2). Было показано, что значительное увеличение селективности разделения достигается с увеличением сорбции органического компонента и/или снижения транспорта воды. К примеру, при разделении раствора 5 мас. % фенола в воде поток мембраны ПДМС по фенолу составил $2.15 c^{-11} m^2/c$, а значение фактора разделения – 17.7. Наилучшие транспортные свойства показала силоксановая мембрана с пиридиновым кольцом в боковой цепи (содержание функциональных групп -10%) – ее поток по фенолу – 5.57 c⁻¹¹ м²/c, а фактор разделения – 31.8. Авторы отмечают, что фенол взаимодействует с основными группами полимера, что приводит к росту как производительности, так и селективности мембраны по данному компоненту.

Для задачи выделения метил-*трет*-бутилового эфира из водных стоков в работе [124] были рассмотрены полиалкилсилоксаны с гексильным, октильным и децильным заместителем в боковой цепи, а также композиционные мембраны на их основе. Было показано, что композиционная мембрана на основе полидецилметилсилоксана, полученная в работе [124], демонстрирует наилучшие характеристики (фактор разделения 310, общий поток 0.82 кг·м⁻²·ч⁻¹) в сравнении с ранее полученными данными [125–128]. Полидецилметилсилоксан на микрофильтрационной подложке МФФК-1 показала высокую селективность выделения *н*-бутанола из воды (2.8) [129].

В работе польских авторов [130] были рассмотрены первапорационные свойства мембран Pervatech PDMS (Pervatech, Голландия), Pervap 4060 (Sulzer Chemtech, Швейцария) и POMS (HZG, Германия) при разделении бинарных смесей ацетона, бутанола, этанола и этилацетата с водой. Авторы [130] отметили взаимосвязь свободной поверхностной энергией мембран с транспортными свойствами. В ряду Pervap 4060 > POMS > Pervatech свободная поверхностная энергия снижается, что приводит к уменьшению проницаемости по органическому компоненту и селективности разделения (табл. 3). Для задач выделения этанола лучше всего себя зарекомендовали мембраны на основе ПДМС, модифицированного цеолитами и неорганическими солями [131–134]. Так фактор разделения для мембраны ПДМС-ZSM-5/ПВДФ (30 мас. % цеолита) максимально составил 14 при потоке этанола порядка 344 г·м⁻²·ч⁻¹ при разделении 5 мас. % водного раствора этанола при 50°С [132]. Для сплошных пленок ПДМС модифицированных NaCl и Al₂O₃ факторы разделения составляют 10–11 в процессе разделения 5 мас. % водного раствора этанола при 30°С [131].

Выделение душистых веществ из биологических сред является отдельным направлением в мембранной науке. Ароматические соединения, в большинстве случаев, представляют собой оксигенаты (эфиры, альдегиды, кетоны, спирты), присутствующие в низкой концентрации в жидкостях биологического происхождения. Первапорация является наиболее перспективным методом их выделения, поскольку, по сравнению с традиционной экстракцией, она не требует применения вспомогательных веществ, загрязняющих продукты питания, требующих регенерации и дополнительной очистки. В литературе представлены работы по выделению ароматических компонентов из сока апельсина [135], винограда [136], граната [137], клубники [138], черники [139] и др., а также из пива [140] и безалкогольного вина [141] методом первапорации с применением мембран на основе полисилоксанов. В данных работах продемонстрированы как селективное концентрирование ароматических компонентов, так и хорошая устойчивость силоксановых мембран в различных напитках. Так, к примеру в работе [141] при получении безалкогольного вина в процессе первапорации через мембрану ПДМС концентрировали этанол (содержание в пермеате до 50 об. %) и ароматические компоненты (65-70 мас. % перешло в пермеат). Также в статье отмечают улучшение вкусовых качеств безалкогольного продукта после первапорации в сравнении с дистилляцией, что связано с более глубоким удалением ароматических веществ (танинов, эфиров, кислот).

Отдельной группой можно выделить работы, посвященные разработке процесса получения биобутанола в первапорационном мембранном биореакторе (интегрированный процесс фермен-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

тация-первапорация). Они направлены на изучение параметров процесса и на разработку новых мембран с высокими эксплуатационными характеристиками [44, 82, 92, 142, 143]. Введение POSS в полисилоксановую первпорационную мембрану позволяет добиться одновременного повышения селективности в 2.2 раза и проницаемости в 3.8 раз по сравнению с исходной ПДМС мембраной [92]. В работе [144] отмечается, что в процессе получения бутанола в первапорационном мембранном биореакторе введение фторированных фрагментов в структуру материала полисилоксановых мембран существенно снижает их способность к засорению и увеличивает стабильность транспортных свойств. Разработка таких мембран позволит перейти к промышленной реализации интегрированного процесса ферментация-первапорация.

Перспективы применения мембран на основе высокоселективных полисилоксанов

Модульность, компактность и низкая энерго- и ресурсоемкость мембранного разделения определяют перспективность его применения [145, 146]. Силоксановые полимеры обладают высокой проницаемостью, термически и химически устойчивы в большинстве органических растворителях. В совокупности с большим количеством подходов по модификации с целью увеличению селективности по целевому компоненту данных полимеров, область их практического применения может быть весьма широка. Это особенно актуально для решения разделительных задач в процессах нефтехимии и органическом синтезе. К таким задачам относятся выделение из реакционной смеси и разделение продуктов реакций, выделение гомогенных катализаторов из реакционных сред, процессы облагораживания (выделения серосодержащих соединений) в нефтепереработке. Например, в статье [147] была продемонстрирована перспективность использования ПДМС-мембраны для выделения продуктов реакции в процессе гидроформилирования. В качестве перспективного подхода на ПДМС-мембранах может быть также применена органофильная первапорация нефтепродуктов по облагораживанию [148, 149]. Модификация полисилоксанов может значительно расширить область их успешного применения для разделения различных органических смесей.

Авторы работы [150] предложили использовать мембрану на основе ПДМС с диоксидом кремния и аэрогелем для защиты от коррозии Li-ионных батарей. Это нестандартное применение силоксановых мембран может составить суть нового направления исследований по разработке кислородопроницаемых мембран при проектировании металл-воздушных батарей.

Также приобретает популярность использование силоксановых мембран для задач нанофильтрации неводных сред [151–154]. В частности, сегодня существуют исследовательские работы, посвященные применению гибридных мембран ПДМС для задач фильтрации растворов гомогенных катализаторов [153, 154]. Введение частиц наполнителя (цеолит, уголь, силикалит) снижает набухание мембраны в сильных растворителях (толуол, этилацетат) и позволяет получать высокое (до 98%) задерживание катализатора [153].

Важная область применения силоксановых мембран, которая на протяжении последних десятилетий активно развивается и находит широкое распространение, - медицина, поскольку полисилоксаны обладают хорошей биосовместиместью. В работе [155] представлено применение полиуретан/полисилоксановых мембран, наполненных нанопластинками оксида графена, в качестве искуственной кожи. Для полученных повязок была зарегистрирована их хорошая противомикробная активность и цитосовместимость. Уже стало классическим применение ПДМС-мембран для экстракорпоральной мембранной оксигенации крови [156, 157]. ПДМС обладает хорошей гемсовместимостью, а контакт сплошной поверхности мембраны с кровью, в отличие от пористых мембран, снижает вероятность тромбообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полисилоксановые полимеры нашли широкое применение в качестве мембранных материалов для разделения газов и жидкостей, прежде всего, благодаря их высокой про-ницаемости, стабильности транспортных свойств, химической и термической устойчивости, хорошим механическим и пленкообразующим свойствам. Уникальная гибкость по-лисилоксановой цепи, слабые внутри- и межмолекулярные взаимодействия обеспечивают высокие значения сегментальной подвижности и свободного объема полимера, а наличие сшивки обеспечивает высокие механические свойства тонких покрытий на их основе и устойчивость в органических средах. Важно отметить, что полисилоксановые полимеры демонстрируют стабильные транспортные и разделительные характеристики во времени.

Полисилоксаны позволяют селективно выделять крупные органические молекулы из водных или газовых сред за счет повышенной селективности растворения на фоне низкой селективности диффузии. Поэтому мембраны на основе полисилоксанов приме-няют для выделения углеводородов С3+ из нефтехимических газовых потоков (газоразделение), очистка воздушных сред от паров вредных органических веществ (пароразделение) и выделение ценных или загрязняющих органических соединений из водных сред (первапорация). Полидиметилсилоксан (ПДМС) - наиболее высокопроницаемый, подробно изученный и применяемый в газоразделении и первапорации полисилоксан. Мембраны на основе ПДМС обладают высокой производительностью и стабильностью транспортных свойств, однако их селективность оказывается недостаточной для экономически целесообразного разделения углеводородов.

Модификация полисилиоксанов позволяет получать мембраны с самыми различными транспортными свойствами для решения широкого спектра разделительных задач. Наиболее перспективен одностадийный метод модификации полисилоксанов по боковой цепи. Дополнительно селективность и проницаемость полисилоксанов могут быть увеличены за счет введения микропористых наполнителей в полимерную матрицу.

Потенциал применения мембран такого типа высок не только в традиционных для них процессах разделения, но и в новых активно развивающихся областях. В том числе для задач нефтехимии и органического синтеза в условиях современных тенденций энерго- и ресурсосбережения, а также увеличения доли малотоннажной тонкой химической технологии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-18-50134.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Грушевенко Евгения Александровна, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-6643-3736

Борисов Илья Леонидович, к.х.н., ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-0406-6280

Волков Алексей Владимирович, д.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0003-4524-4597

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Baker R. W.* Membranes for vapor/gas separation. Membrane technology and Research inc: 2006. P. 1–25.
- Nunes S. P., Peinemann K. V. (Eds.) Membrane technology: in the chemical industry. John Wiley & Sons: 2001. 314 p.
- 3. Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б. Перспективы развития мембранной науки // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 59–80. https://doi.org/10.1134/S2218117219020020
- Bernardo P., Drioli E., Golemme G. Membrane gas separation: a review/state of the art // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 10. P. 4638–4663. https://doi. org/10.1021/ie8019032.
- Dibrov G., Ivanov M., SemyashkinM., Sudin V., Fateev N., Kagramanov G. Elaboration of High Permeable Macrovoid Free Polysulfone Hollow Fiber Membranes for Air Separation // Fibers. 2019. V. 7. № 5. P. 43. https://doi. org/10.3390/fib7050043
- Murali R. S., Sankarshana T., Sridhar S. Air separation by polymer-based membrane technology // Sep. Purif. Rev. 2013. V. 42. № 2. P. 130–186. https://doi.org/10.10 80/15422119.2012.686000
- Liu C., Minkov R., Faheem S.A., Bowen T.C., Chiou J.J. High permeance polyimide membranes for air separation // Patent USA No 8 366 804B2. 2013.
- Dibrov G., Ivanov M., Semyashkin M., Sudin V., Kagramanov G. High-pressure aging of asymmetric Torlon® hollow fibers for helium separation from natural gas // Fibers. 2018. V. 6. № 4. P. 83. https://doi. org/10.3390/fib6040083
- Соломахин В.И. Технологический способ оптимизации интегрального ресурсо-и энергосберегающего фактора в задаче мембранного извлечения гелия из подготовленного природного газа высокого давления // Мембраны и мембранные технологии.

2019. T. 9. № 1. C. 38–46. https://doi.org/10.1134/ S2218117218060081

- Yampolskii Yu.P., Volkov V.V. Studies in gas permeability and membrane gas separation in the Soviet Union // J. Membr. Sci. 1991. V. 64. P. 191–228. https://doi. org/10.1016/0376-7388(91)80092-K.
- Докучаев Н.Л., Талакин О.Г., Дашко В.Г., Марченко А.А., Мартынов В.Н. Мембранное оборудование для нефтедобывающего комплекса // Мембраны – 98: тезисы докл. Всерос. конф. (Москва, 5-10 окт. 1998 г.). М., 1998. 227 с.
- 12. *Henis J.M.S., Tripodi M.K.* Multicomponent membrane for Gas Separation // Patent Canadian No 1217096. 1984.
- 13. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Границы раздела в материалах для водородной энергетики // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 3. С. 165–173. https://doi.org/10.1134/S2218117219030064
- He X., Hägg M.B. Membranes for environmentally friendly energy processes // Membranes. 2019. V. 2. № 4. P. 706–726. https://doi.org/10.3390/membranes2040706
- Baker R. W., Low B. T. Gas separation membrane materials: a perspective // Macromolecules. 2014. V. 47. № 20. P. 6999–7013. https://doi.org/10.1021/ma501488s
- Brunetti A., Melone L., Drioli E., Barbieri G. Si-Containing polymers in membrane gas separation // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of Silicon-Containing Polymers. 2017. P. 373–398. https://doi.org/10.1002/9781119112747.ch11
- Gales L., Mendes A., Costa C. Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module // J. Membr. Sci. 2002.
 V. 197. № 12. P. 211–222. https://doi.org/10.1016/ S0376-7388(01)00628-7
- Mulder M., Mulder J. Basic principles of membrane technology / Springer science & business media. 1996. 564 p.
- Sampranpiboon P., Jiraratananon R., Uttapap D., Feng X., Huang R. Y. M. Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane (POMS) and polydimethyl siloxane (PDMS) membranes // J. Membr. Sci. 2000. V. 174. № 1. P. 55– 65. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00365-3
- 20. Baker R.W., Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: an overview // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 7. P. 2109–2121. https://doi.org/10.1021/ ie071083w.
- 21. Schultz J., Peinemann K.V. Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane // J. Membr. Sci. 1996. V. 110. № 1. P. 37–45. https://doi. org/10.1016/0376-7388(95)00214-6
- 22. Dibrov G., Ivanov M., Semyashkin M., Sudin V., Kagramanov G. High-pressure aging of asymmetric torlon® hollow fibers for helium separation from nat-

ural gas // Fibers. 2018. V. 6. № 4. P. 83. https://doi. org/10.3390/fib6040083

- Dvornic P.R., Jovanovic J.D., Govedarica M.N. On the critical molecular chain length of polydimethylsiloxane // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. № 9. P. 1497–1507. https://doi.org/10.1002/app.1993.070490901
- 24. Lötters J.C., Olthuis W., Veltink P.H., Bergveld P. The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications // J. Micromech. Microeng. 1997. V. 7. № 3. P. 145. https://doi. org/10.1088/0960-1317/7/3/017
- 25. Lokhandwala K.A., Pinnau I., He Z., Amo K.D., DaCosta A.R., Wijmans J.G., Baker R.W. Membrane separation of nitrogen from natural gas: a case study from membrane synthesis to commercial deployment // J. Membr. Sci. 2010. V. 346. № 2. P. 270–279. https:// doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.046
- De Jong J., Lammertink R.G.H., Wessling M. Membranes and microfluidics: a review // Lab on a Chip. 2006. V. 6. № 9. P. 1125–1139. https://doi.org/10.1039/B603275C
- Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane) // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 2000. V. 38. № 3. P. 415–434. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(20000201)38:3%3C415::AID-POL-B8%3E3.0.CO;2-Z
- Mushardt H., Kramer V., Hülagü D., Brinkmann T., Kraume M. Development of solubility selective mixed matrix membranes for gas separation // Chem. Ing. Tech. 2014. V. 86. № 1–2. P. 83–91. https://doi.org/10.1002/ cite.201300074
- Bennett M., Brisdon B.J., England R., Field R.W. Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams // J. Membr. Sci. 1997. V. 137. № 1–2. P. 633–88. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00183-X
- Uragami T., Yamada H., Miyata T.P. Removal of dilute volatile organic compounds in water through graft copolymer membranes consisting of poly (alkylmethacrylate) and poly (dimethylsiloxane) by pervaporation and their membrane morphology // J. Membr. Sci. 2001. V. 187. № 1–2. P. 2553–2569. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00355-6
- Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. Structure-permeability relationships in silicone polymers // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 1987. V. 25. № 6. P. 12633–1298. https:// doi.org/10.1002/polb.1987.090250607
- Chen W.F., Kuo P.L. Covalently cross-linked perfluorosulfonated membranes with polysiloxane framework // Macromolecules. 2007. V. 40. № 6. P. 1987–1994. https://doi.org/10.1021/ma062512p

- Uragami T., Sumida I., Miyata T., Shiraiwa T., Tamura H., Yajima T. Pervaporation characteristics in removal of benzene from water through polystyrene-poly (dimethylsiloxane) IPN membranes // Materials Sciences and Applications. 2011. V. 2. № 3. P. 169. https://doi. org/10.4236/msa.2011.23021
- 34. Борисов И.Л., Ушаков Н.В., Волков В.В., Финкельштейн Е.Ш. Полидиметилсилдиметилен-и полидиметилсилтриметилендиметилсилоксаны-материалы для сорбционно-селективных мембран // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 4. С. 1020–1022.
- 35. Fang M., Wu C., Yang Z., Wang T., Xia Y., Li J. ZIF-8/ PDMS mixed matrix membranes for propane/nitrogen mixture separation: experimental result and permeation model validation // J. Membr. Sci. 2015. V. 474. P. 103– 113. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.040
- Tantekin-Ersolmaz Ş.B., Atalay-Oral Ç., Tatlıer M., Erdem-Şenatalar A., Schoeman B., Sterte J. Effect of zeolite particle size on the performance of polymer–zeolite mixed matrix membranes // J. Membr. Sci. 2000. V. 175. № 2. P. 285–288. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00423-3
- 37. Mushardt H., Müller M., Shishatskiy S., Wind J., Brinkmann T. Detailed investigation of separation performance of a MMM for removal of higher hydrocarbons under varying operating conditions // Membranes. 2016. V. 6. № 1. P. 16–29. https://doi.org/10.3390/membranes6010016
- Wang J., Li Y., Zhang Z., Hao Z. Mesoporous KIT-6 silica–polydimethylsiloxane (PDMS) mixed matrix membranes for gas separation // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 16. P. 8650–8658. https://doi.org/10.1039/ C4TA07127A
- Yilgör İ., McGrath J. E. Polysiloxane containing copolymers: a survey of recent developments // In «Polysiloxane copolymers/anionic polymerization». Berlin, Heidelberg : Springer. 1988. P. 1–86.
- Райгородский И.М., Гольдберг Е.Ш. Полиоргано-полисилоксан блок сополимеры // Успехи химии. 1987.
 V. 56. Р. 1893–1920. https://cyberleninka.ru/article/n/ poliorgano-polisiloksanovye-sopolimery-obzor/viewer.
- 41. Noshay A., McGrath J.E. Block Copolymers. Moscow: Mir, 1980. P. 387–427.
- Ward Iii W. J., Browall W. R., Salemme R. M. Ultrathin silicone/polycarbonate membranes for gas separation processes // J. Membr. Sci. 1976. V. 1. P. 99–108. https:// doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82259-0
- Park H. B., Kim C. K., Lee Y. M. Gas separation properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes // J. Membr. Sci. 2002. V. 204. № 1–2. P. 257–269. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00048-0

584

- Borisov I.L., Golubev G.S., Vasilevsky V.P., Volkov A.V., Volkov V.V. Novel hybrid process for bio-butanol recovery: Thermopervaporation with porous condenser assisted by phase separation // J. Membr. Sci. 2017. V. 523. P. 291–300. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.009
- 45. Комарова А.Б., Дубяга Е.Г., Ковылина Г.Д., Караченцев В.Г., Тихонова Т.З. Дисперсность и реология систем кремнийорганический блок-сополимер – растворитель – нерастворитель и свойства мембран, полученных на их основе // Высокомолек. соед. Серия А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2608–2615.
- Beckman I.N., Teplyakov V.V. Selective gas transfer through binary polymeric systems based on block-copolymers // Adv. Colloid. Interface. Sci. 2015. V. 222. P. 70–78. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.004
- Saam J.C., Ward A.H., Fearon F.W.G. Polystyrene– polydimethylsiloxane multiblock copolymers // Polymerization reactions and new polymers. 1972. V. 13. № 1. P. 524–528. https://doi.org/10.1021/ba-1973-0129.ch015
- Matsumoto T., Koinuma Y., Waki K., Kishida A., Furuzono T., Maruyama I., Akashi M. Novel functional polymers: poly (dimethylsiloxane)–polyamide multiblock copolymer. IV. Gas permeability and thermomechanical properties of aramid–silicone resins // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. № 7. P. 1067–1071. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960214)59:7%3C1067::AID-AP-P3%3E3.0.CO;2-C
- Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Vorotyntsev A.V., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. Comprehensive experimental study of membrane cascades type of "continuous membrane column" for gases high-purification // J. Membr. Sci. 2019. V. 572. P. 92–101. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.079
- 50. Семенова С. И., Вдовин П. А., Тарасов А. В., Дерягина Е. Э., Масленин С. Б. Композитные мембраны для выделения тяжелых фракций углеводородов из нефтяных и попутных газов // Критические технологии. Мембраны. 2003. № 4. С. 7–17.
- 51. Амирханов Д.М., Котенко А.А., Русанов В.Д., Тульский М.Н. Полимерные мембраны для выделения сероводорода из природного газа // ВМС. Серия А. 1998. Т. 40. № 2. С. 350–357. URL: https://cyberleninka. ru/article/n/polimernye-membrany-dlya-vydeleniyaserovodoroda-iz-prirodnogo-gaza (дата обращения: 26.06.2021).
- 52. Ковылина Г.Д. Исследование мицеллярных растворов кремнийорганических блоксополимеров и разработка процесса получения газоразделительныхмембран на их основе, Дис. ...к.х.н., НПО «Полимерсинтез», Владимир, 1992.
- 53. Тепляков В.В. Полимерные газоразделительные мембраны с «инвертированной селективностью //

Российский химический журнал. 2005. Т. 49. № 2. С. 41–48.

- Finkelshtein E.Sh., Ushakov N.V., Krasheninnikov E.G., Yampolskii Yu.P. New polysilalkylenes: synthesis and gas-separation properties // Russ. Chem. Bulletin. 2004. V. 53. № 11. P. 2604–2610. https://doi.org/1066-5285/04/5311-2604
- 55. Shah V.M., Hardy B.J., Stern S.A. Solubility of carbon dioxide, methane, and propane in silicone polymers. Effect of polymer backbone chains // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 1993. V. 31. № 3. P. 313–317. https://doi. org/10.1002/polb.1993.090310309
- 56. Lee C.L., Chapman H.L., Cifuentes M.E., Lee K.M., Merrill L.D., Ulman K.L., Venkataraman K. Effects of polymer structure on the gas permeability of silicone membranes // J. Membr. Sci. 1988. V. 38. № 1. P. 55–70. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83275-5
- 57. Борисов И.Л., Ушаков Н.В., Волков В.В., Финкельитейн Е.Ш. Полидиметилсилалкилен-диметилсилоксаны в качестве перспективных мембранных материалов для термопервапорационного выделения оксигенатов из реакционных водных сред // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 578–583. https://doi. org/10.7868/S0028242116060022 [Borisov I.L., Ushakov N.V., Volkov V.V. Finkel'shtein E.Sh. Polydimethylsilalkylene-dimethylsiloxanes as advanced membrane materials for thermopervaporative recovery of oxygenates from aqueous reaction media // Petrol. Chemistry. V. 56. № 6. Р. 798–804. https://doi.org/10.1134/ S0965544116090024]
- Interrante L. V., Shen Q., Li J. Poly(dimethylsilylenemethylene-co- dimethylsiloxane): A Regularly alternating copolymer of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethylsilylenemethylene) // Macromolecules. 2001.
 V. 34. P. 1545–1547. https://doi.org/10.1021/ma001785w
- 59. Ashworth A.J., Bridson B.J., England R., Reddy B.S.R., Zafar I. The permselectivity of polyorganosiloxanes containing ester functionalities // J. Membr. Sci. 1991.
 V. 56. № 2. P. 217–228. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80810-8
- 60. *Rahimian K., Loy D.A., Chen P.P.* Nonshrinking, photopolymerizable polycarbosiloxanes through ring-opening polymerization of disilaoxacyclopentane monomers // Chemistry of materials. 2005. V. 17. № 6. P. 1529–1534. https://doi.org/10.1021/cm048511y
- Lohmeijer B.G.G., Dubois G., Leibfarth F., Pratt R.C., Nederberg F., Nelson A., Waymouth R.M., Wade C., Hedrick J.L. Organocatalytic living ring-opening polymerization of cyclic carbosiloxanes // Organic Letters. 2006. V. 8. № 21. P. 4683–4686. https://doi.org/10.1021/ ol0614166
- 62. *Kawakami Y.* Synthesis and polymerization of an optically active bifunctional disiloxane. 1. Preparation

of optically active and highly stereoregular poly-[{(1S)-1-(1-naphthyl)-1-phenyl-3,3-dimethyldisiloxane-1,3-diyl}ethylene] by polyaddition via hydrosilylation. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5592–5597. https://doi.org/10.1021/ma980463d

- Putzien S., Nuyken O., Kühn F.E. Functionalized polysilalkylene siloxanes (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation–catalysis and synthesis // Progress in Polymer Science. 2010. V. 35. № 6. P. 687–713. https://doi. org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.007
- 64. Andrianov K.A., Delazari N.V., Emel'kina N.A. Polycarbosiloxanes // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science. 1973. V. 22.
 № 10. P. 2237–2240. https://doi.org/10.1007/ BF01199618
- Петров А.Д., Миронов В.Ф., Пономоренко В.А., Чернышов Е.А. Синтез кремнийорганических мономеров. М.: Издательство АН СССР, 1961. 550 с.
- 66. Ушаков Н.В., Финкельштейн Е.Ш., Грушевенко Е.А., Волков В.В., Борисов И.Л. Синтез мономеров полиалкилметилсилоксанов – перспективных мембранных материалов // Журн. приклад. химии. 2020. Т. 93. № 11. С. 1543–1552. https://doi.org/10.31857/ S0044461820110031
- Raygorodsky I., Kopylov V., Kovyazin A. Organosiloxanes (silicones), polyorganosiloxane block copolymers: synthesis, properties, and gas permeation membranes based on them // Membrane Materials for Gas and Vapor Separation: Synthesis and Application of. Silicon-Containing Polymers. 2017. P. 17–51. https://doi. org/10.1002/9781119112747.ch2
- 68. *Schatz M*. Siliconovy kaucuk. Praha : SNTL : Nakladatelstvi Technicke Literatury, 1971. 192 p.
- 69. Fritsch D., Peinemann K.V., Behling R.D., Just R. Membrane based on graft copolymers // Patent USA № 5595658. 1997.
- Nyczyk A., Pałuszkiewicz C., Hasik M., Cypryk M., Pospiech P. Cross-linking of linear vinylpolysiloxanes by hydrosilylation–FTIR spectroscopic studies // Vib. Spectrosc. 2012. V. 59. P. 1–8. https://doi.org/10.1016/j. vibspec.2012.01.002
- Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V. Silicone rubbers with alkyl side groups for C₃₊ hydrocarbon separation // React Funct Polym. 2019. V. 134. P. 156–165. https://doi. org/10.1016/j.reactfunctpolym.2018.11.013
- 72. Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Бахтин Д.С., Волков В.В., Волков А.В. Влияние типа и концентрации сшивающего диена на газотранспортные свойства мембран на основе полиоктилметилсилоксана // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 6. С. 428–435. https://doi.org/10.1134/S2218117220060036

- 73. Борисов И.Л., Грушевенко Е.А., Волков А.В. Влияние длины сшивающего агента на транспортные свойства мембран из полидецилметилсилоксана // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 5. С. 334–340. https://doi.org/10.1134/S221811722005003X
- 74. Zhan X., Li J., Huang J., Chen C. Enhanced pervaporation performance of multi-layer PDMS/PVDF composite membrane for ethanol recovery from aqueous solution // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. V. 160. P. 632–642. https://doi.org/10.1007/s12010-008-8510-y
- 75. Gu J., Bai Y., Zhang L., Deng L., Zhang C., Sun Y., Chen H. VTOS cross-linked PDMS membranes for recovery of ethanol from aqueous solution by pervaporation // Int. J. Polym. Sci. 2013. V. 2013. P. 529474. https://doi. org/10.1155/2013/529474
- 76. Rao H. X., Liu F. N., Zhang Z. Y. Preparation and oxygen/ nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane // J. Membr. Sci. 2007. V. 303. № 1-2. P. 132–139. https:// doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.002
- 77. Kansara A.M., Aswal V.K., Singh P.S. Preparation and characterization of new poly (dimethylsiloxane) membrane series via a 'cross-linking' reaction using monomolecular trichloro(alkyl)silane of different alkyl chain and type // RSC Advances. 2015. V. 5. № 64. P. 51608– 51620. https://doi.org/10.1039/C5RA06433C
- Ogieglo W., Van der Werf H., Tempelman K., Wormeester H., Wessling M., Nijmeijer A., Benes N.E. n-Hexane induced swelling of thin PDMS films under non-equilibrium nanofiltration permeation conditions, resolved by spectroscopic ellipsometry // J. Membr. Sci. 2013. V. 437. P. 313–323. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.039
- 79. Singh P.S., Jadav G.L., Aswal V.K., Das A.K., Kumar S., Kansara A. M., Chaudhri S.G., Brahmbhatt H. Comparison of the initial reactant structure and crosslinked network of poly(dimethyl siloxane) membranes from different macromonomers // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 7. P. 41461. https://doi.org/10.1002/app.41461
- Berean K., Ou J.Z., Nour M., Latham K., McSweeney C., Paull D., Halim A., Kentish S., Doherty C. M., Hill A.J., Kalantar-zadeh K. The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation // Sep. Purif. Technol. 2014. V. 122. P. 96–104. https://doi. org/10.1016/j.seppur.2013.11.006
- Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J. Ultrapermeable, reverse-selective nanocomposite membranes // Science. 2002. V. 296. № 5567. P. 519–522. https://doi.org/10.1126/ science.1069580
- 82. Liu G., Xiangli F., Wei W., Liu S., Jin W. Improved performance of PDMS/ceramic composite pervaporation mem-

branes by ZSM-5 homogeneously dispersed in PDMS via a surface graft/coating approach // Chem. Eng. J. 2011. V. 174. P. 495–503. https://doi.org/10.1016/j. cej.2011.06.004

- Pan Y, Zhu T, Xia Q., Yu X., Wang Y. Constructing superhydrophobic ZIF-8 layer with bud-like surface morphology on PDMS composite membrane for highly efficient ethanol/water separation // JECE. 2020. V. 9. № 1. P. 104977. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104977
- Chen X., Hung W.S., Liu G., Lee K.R., Jin W. PDMS mixed-matrix membranes with molecular fillers via reactive incorporation and their application for bio-butanol recovery from aqueous solution // J. Polym. Sci. 2020.
 V. 58. № 18. P. 2634–2643. https://doi.org/10.1002/ pol.20200134
- Bouma R.H.B., Checchetti A., Chidichimo G., Drioli E. Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase // J. Membr. Sci. 1997. V. 128. № 2. P. 141–149. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00303-1
- 86. Jia M., Peinemann K.V., Behling R.D. Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation // J. Membr. Sci. 1991. V. 57. № 2–3. P. 289–292. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80684-5
- Mahajan R., Burns R., Schaeffer M., Koros W.J. Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 4. P. 881–890. https://doi.org/10.1002/app.10998
- Paul D.R., Kemp D.R. The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers // J. Polym. Sci. Polymer Symposia. 1973. V. 41. № 1. P. 79–93. https:// doi.org/10.1002/polc.5070410109
- Kulprathipanja S., Neuzil R. W., Li N.N. Separation of fluids by means of mixed matrix membranes // Patent USA № 4740219. 1988.
- 90. Duval J.M., Folkers B., Mulder M.H.V., Desgrandchamps G., Smolders C.A. Adsorbent filled membranes for gas separation. Part 1. Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents // J. Membr. Sci. 1993. V. 80. № 1. P. 189–198. https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85143-K
- Haesook K., Hyun-Gi K., Sooyeon K., SungSoo K. PDMS-silica composite membranes with silane coupling for propylene separation // J. Membr. Sci. 2009. V. 344. № 1–2. P. 211–218. https://doi.org/10.1016/j. memsci.2009.08.004
- Liu G., Hung W.-S., Shen J., Huang Y.-H., Jin W., Lee K.-R., Lai L.-Y. Mixed matrix membranes with molecularinteraction-driven tunable free volumes for efficient bio-fuel recovery // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 4510–4521. https://doi.org/10.1039/C4TA05881J

- Zhan X., Lu J., Xu H., Liu J., Liu X., Cao X., Li J. Enhanced pervaporation performance of PDMS membranes based on nano-sized octa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as macro-crosslinker // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 473. P. 785–798. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.093
- Liu Y., Hu T., Zhao J., Lu L., Muhammad Y., Lan P., He R., Zou Y., Tong Z. Synthesis and application of PDMS/ OP-POSS membrane for the pervaporative recovery of *n*-butyl acetate and ethyl acetate from aqueous media // J. Membr. Sci. 2019. V. 591. P.117324. https://doi. org/10.1016/j.memsci.2019.117324
- Rezakazemi M., Vatani A., Mohammadi T. Synthesis and gas transport properties of crosslinked poly(dimethylsiloxane) nanocomposite membranes using octatrimethylsiloxy POSS nanoparticles // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2016. V. 30. P. 10–18. https://doi.org/10.1016/j. jngse.2016.01.033
- 96. Zhang D., Liu Y., Shi Y., Huang G. Effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) on crystallization behaviors of POSS/polydimethylsiloxane rubber nanocomposites // RSC Advances. 2014. V. 4. № 12. P. 6275–6283. https://doi.org/10.1039/C3RA46711B
- 97. Le N.L., Tang Y.P., Chung T.S. The development of high-performance 6FDA-NDA/DABA/POSS/Ultem® dual-layer hollow fibers for ethanol dehydration via pervaporation // J. Membr. Sci. 2013. V. 447. P. 163–176. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.021
- 98. Соловьев С.А., Поляков А.М. Перспективы применения процессов мембранного газоразделения для подготовки и переработки природного и попутного газов // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2006. № 3. С. 31–32.
- 99. Hale P., Lokhandwala K. Advances in membrane materials provide new solutions in the gas business // Proceedings of the laurance reid gas conditioning conference. 2004. P. 165–180. https://www.mtrinc.com/ wp-content/uploads/2018/09/NG02-GPA2004Final-Paper.pdf
- 100. Van Hecke W., De Wever H. High-flux POMS organophilic pervaporation for ABE recovery applied in fedbatch and continuous set-ups // J. Membr. Sci. 2017. V. 540. P. 321–332. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.058
- 101. Peinemann K. V., Ohlrogge K. Separation of organic vapors from air with membranes // Membrane Processes in Separation and Purification. Springer, Dordrecht, 1994. P. 357–372. https://doi.org/10.1007/978-94-015-8340-4_17
- 102. Baker R.W., Pinnau I., He Z., Amo K.D., Da Costa A.R., Daniels R. Nitrogen gas separation using organic-vapor-resistant membranes // Patent USA № 6579341. 2003.

- 103. Ямпольский Ю.П. Аморфные перфторированные мембранные материалы: структура, свойства и применение // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 3. С. 123–130. https://cyberleninka.ru/ article/n/amorfnye-perftorirovannye-membrannye-materialy-struktura-svoystva-i-primenenie
- 104. *Henis J.M.S., Tripodi M.K.* Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach // J. Membr. Sci. 1981. V. 8. № 3. P. 233–246. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82312-1
- 105. Pinnau I., He Z. Pure- and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation // J. Membr. Sci. 2004. V. 244. P. 227–233. https://doi.org/10.1016/j. memsci.2004.06.055
- 106. Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly (dimethylsiloxane) // J. Membr. Sci. 2007. V. 306. № 1. P. 75–92. https://doi. org/10.1016/j.memsci.2007.08.014
- 107. Singh A., Freeman B. D., Pinnau I. Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane [PDMS] // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 1998. V. 36. № 2. P. 289–301. https://doi.org/10.1002/ (SICI)1099-0488(19980130)36:2%3C289::AID-POL-B8%3E3.0.CO;2-M
- 108. Liu L., Huang D., Yang F. Toluene recovery from simulated gas effluent using POMS membrane separation technique // Sep. Purif. Technol. 2009. V. 66. № 2. P. 411–416. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.12.023
- 109. Abetz V., Brinkmann T., Dijkstra M., Ebert K., Fritsch D., Ohlrogge K., Paul D., Peinemann K.-V., Nunes S.P., Scharnagl N., Schossig M. Developments in membrane research: from material via process design to industrial application // Adv. Eng. Mater. 2006. V. 8. № 5. P. 328–358. https://doi.org/10.1002/adem.200600032
- Ohlrogge K., Wind J., Brinkmann T., Scheel, H., Stegger J., Tiberi T. 2.9 Progress in the use of membrane technology to separate volatile organic compounds (VOCs) // Comprehensive Membrane Science and Engineering (Second Edition). Oxford: Elsevier B.V. 2017. V. 2. P. 226–255. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12216-4
- 111. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Knyazeva A.A., Volkov V.V., Volkov A.V. Polyalkylmethylsiloxanes composite membranes for hydrocarbon/methane separation: Eight component mixed-gas permeation properties // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 241. P. 116696. https:// doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116696
- 112. *Matveev D.N., Vasilevsky V.P., Kutuzov K.A.* Properties of polysulfone hollow fiber membranes depending on the method of the spinning solution preparing //

Key. Eng. Mater. 2020. V. 869 P. 443–448. https://doi. org/10.4028/www.scientific.net/KEM.869.443

- 113. Wang D., Teo W.K., Li K. Preparation and characterization of high-flux polysulfone hollow fiber gas separation membranes // J. Membr. Sci. 2002. V. 204. № 1–2. P. 247–256. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00047-9
- 114. Sethunga G.S.M.D.P., Karahan H.E., Wang R., Bae T.H. PDMS-coated porous PVDF hollow fiber membranes for efficient recovery of dissolved biomethane from anaerobic effluents // J. Membr. Sci. 2019 V. 584. P. 333–342. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.016
- 115. Kirsch V.A., Bazhenov S.D. Numerical simulation of solute removal from a cross-flow past a row of parallel hollow-fiber membranes // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 242. P. 116834. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116834
- 116. Figoli A., Santoro S., Galiano F, Basile A. Pervaporation membranes: preparation, characterization, and application // Pervaporation, vapour permeation and membrane distillation. Woodhead Publishing, 2015. P. 19–63. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-246-4.00002-7
- 117. Bhattacharjee C., Saxena V.K., Dutta S. Fruit juice processing using membrane technology: A review // Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 2017. V. 43. P. 136–153. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.08.002
- 118. *Vane L.M.* A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2005. V. 80. № 6. P. 603-629. https://doi.org/10.1002/jctb.1265
- 119. Kujawska A., Knozowska K., Kujawa J., Kujawski W. Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 159. P. 68–80. https://doi. org/10.1016/j.seppur.2015.12.057
- 120. Голубев Г.С., Борисов И.Л., Волков В.В. Оценка эффективности промышленных и лабораторных мембран для выделения биоэтанола из ферментационных смесей методом термопервапорации // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 8. С. 1198–1205. https://doi.org/10.1134/ S0044461818080133
- 121. Huang J., Meagher M.M. Pervaporative recovery of *n*-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes // J. Membr. Sci. 2001. V. 192. P. 231–242. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00507-5
- 122. Jonquières A., Clément R., Lochon P., Néel J., Dresch M., Chrétien B. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries // J.

Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 87–117. https:// doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00768-2

- 123. Volkov V., Borisov I., Golubev G., Vasilevsky V., Matveev D., Bondarenko G., Volkov A. Sorption-assisted thermopervaporation method for organics recovery from ABE fermentation broth // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2020 V. 95. № 1. P. 40–51. https://doi. org/10.1002/jctb.6196
- 124. Borisov I., Podtynnikov I., Grushevenko E., Scharova O., Anokhina T., Makaev S., Volkov A., Volkov V. High Selective composite polyalkylmethylsiloxane membranes for pervaporative removal of MTBE from water: effect of polymer side-chain // Polymers. 2020. V. 12. № 6. P.1213. https://doi.org/10.3390/polym12061213
- Kujawa J., Cerneaux S., Kujawski W. Highly hydrophobic ceramic membranes applied to the removal of volatile organic compounds in pervaporation // Chem. Eng. J. 2015. V. 260. P. 43–54. https://doi.org/10.1016/j. cej.2014.08.092
- 126. Kujawa J., Cerneaux S., Kujawski W. Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes // J. Membr. Sci. 2015. V. 474. P. 11–19. https:// doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.054
- Yoshida W., Cohen Y. Removal of methyl tert-butyl ether from water by pervaporation using ceramic-supported polymer membranes // J. Membr. Sci. 2004. V. 229. P. 27–32. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.021
- 128. Kujawski W., Roszak R. Pervaporative removal of volatile organic compounds from multicomponent aqueous mixtures // Sep. Sci. Technol. 2002 V. 37. № 15. P. 3559–3575. https://doi.org/10.1081/SS-120014443
- 129. Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Борисов И.Л. Высокоселективная первапорационная мембрана для выделения 1-бутанола из водных стоков // Жур. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 11. С. 1488–1496. https://doi.org/10.1134/S004446181911015X
- 130. Kujawska A., Knozowska K., Kujawa J., Kujawski W. Influence of downstream pressure on pervaporation properties of PDMS and POMS based membranes // Sep. Purif. Technol. 2016. V. 159. P. 68–80. https://doi. org/10.1016/j.seppur.2015.12.057
- 131. Kujawska A., Knozowska K., Kujawa J., Li G., Kujawski W. Fabrication of PDMS based membranes with improved separation efficiency in hydrophobic pervaporation // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 234. P. 116092. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116092
- 132. Zhan X., Li J.D., Chen J., Huang J.Q. Pervaporation of ethanol/water mixtures with high flux by zeolite-filled PDMS/PVDF composite membranes // Chinese J. Polym. Sci. 2009. V. 27. № 6. P. 771–780. https://doi. org/10.1142/S0256767909004485

- 133. Dobrak A., Figoli A., Chovau S., Galiano F., Simone S., Vankelekom I.F.J., Drioli E., Van der Bruggen B. Performance of PDMS membranes in pervaporation: effect of silicalite fillers and comparison with SBS membranes // J. Colloid Interface. Sci. 2010. V. 346. № 1. P. 254–264. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.02.023
- 134. Vankelecom I. F. J., Depre D., De Beukelaer S., Uytterhoeven J.B. Influence of zeolites in PDMS membranes: pervaporation of water/alcohol mixtures // J. Phys. Chem. B. 1995. V. 99. № 35. P. 13193–13197. https:// doi.org/10.1021/j100035a024
- 135. Shepherd A., Habert A. C., Borges C.P. Hollow fibre modules for orange juice aroma recovery using pervaporation // Desalination. 2002. V. 148. № 1–3. P. 111– 114. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00662-8
- 136. *Rajagopalan N., Cheryan M.* Pervaporation of grape juice aroma // J. Membr. Sci. 1995. V. 104. № 3. P. 243–250. https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00039-F
- 137. Raisi A., Aroujalian A., Kaghazchi T. Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice // J. Membr. Sci. 2008.
 V. 322. № 2. P. 339–348. https://doi.org/10.1016/j. memsci.2008.06.001
- Isci A., Sahin S., Sumnu G. Recovery of strawberry aroma compounds by pervaporation // J. Food. Eng. 2006. V. 75. № 1. P. 36–42. https://doi.org/10.1016/j. jfoodeng.2005.03.048
- Diban N., Urtiaga A., Ortiz I. Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane // Desalination. 2008. V. 224. № 1. P. 34–39. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.04.076
- 140. Catarino M., Ferreira A., Mendes A. Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation // J. Membr. Sci. 2009. V. 341. № 1-2. P. 51–59. https:// doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.038
- 141. Sun X., Dang G., Ding X., Shen C., Liu G., Zuo C., Chen X., Xing W., Jin W. Production of alcohol-free wine and grape spirit by pervaporation membrane technology // Food Bioprod. Process. 2020. V. 123. P. 262–273. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.07.006
- 142. Chen G., Zhu H., Hang Y., Liu Q., Liu G., Jin W. Simultaneously enhancing interfacial adhesion and pervaporation separation performance of PDMS/ceramic composite membrane via a facile substrate surface grafting approach // AIChE J. 2019. V. 65. P. e16773. https://doi.org/10.1002/aic.16773
- 143. Zhu H., Liu G., Yuan J., Chen T., Xin F., Jiang M., Fan Y., Jin W. In-situ recovery of bio-butanol from glycerol fermentation using PDMS/ceramic composite membrane // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 229. P. 115811. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115811
- 144. *Zhu H., Li X., Pan Y., Liu G., Wu H., Jiang M., Jin W.* Fluorinated PDMS Membrane with anti-biofouling

property for in-situ biobutanol recovery from fermentation-pervaporation coupled process // J. Membr. Sci. 2020. V. 609. P. 118225. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118225

- 145. *Scholes C.A.* Pilot plants of membrane technology in industry: Challenges and key learnings // Frontiers of Chemical Science and Engineering. 2020. P. 1–12. https://doi.org/10.1007/s11705-019-1860-x
- 146. Chang H., Li T., Liu B., Vidic R.D., Elimelech M., Crittlenden J. Potential and implemented membrane-based technologies for the treatment and reuse of flowback and produced water from shale gas and oil plays: A review // Desalination. 2019. V. 455. P. 34–57. https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.01.001
- 147. Logemann M., Alders M., Wis M., Pyankova V., Krakau D., Gottschalk D., Wessling M. Can PDMS membranes separate aldehydes and alkenes at high temperatures? // J. Membr. Sci. 2020. V. 615. P. 118334. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118334
- 148. Qi R., Wang Y., Li J., Zhao C., Zhu, S. Pervaporation separation of alkane/thiophene mixtures with PDMS membrane // J. Membr. Sci. 2006. V. 280. № 1–2. P. 545–552. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.008
- 149. Mortaheb H.R., Ghaemmaghami F., Mokhtarani B. A review on removal of sulfur components from gaso-line by pervaporation // Chem. Eng .Res. Des. 2012. V. 90. № 3. P. 409–432. https://doi.org/10.1016/j. cherd.2011.07.019
- 150. Zou X., Liao K., Wang D., Lu Q., Zhou C., He P., Ran R., Zhou W., Jin W., Shao Z. Water-proof, electrolyte-nonvolatile, and flexible Li-Air batteries via O₂-Permeable silica-aerogel-reinforced polydimethylsiloxane external membranes // Energy Storage Materials. 2020. V. 27. P. 297–306. https://doi.org/10.1016/j. ensm.2020.02.014
- 151. *Stafie N., Stamatialis D.F., Wessling M.* Effect of PDMS cross-linking degree on the permeation performance

of PAN/PDMS composite nanofiltration membranes // Sep. Purif. Technol. 2005. V. 45. № 3. P. 220–231. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.04.001

- 152. Soltane H.B., Roizard D., Favre E. Effect of pressure on the swelling and fluxes of dense PDMS membranes in nanofiltration: an experimental study // J. Membr. Sci. 2013. V. 435. P. 110–119. https://doi.org/10.1016/j. memsci.2013.01.053
- Gevers L.E.M., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A. Solvent-resistant nanofiltration with filled polydimethylsiloxane (PDMS) membranes // J. Membr. Sci. 2006. V. 278. № 1–2. P. 199–204. https://doi.org/10.1016/j. memsci.2005.10.056
- 154. Pinheiro A.F.M., Hoogendoorn D., Nijmeijer A., Winnubst L. Development of a PDMS-grafted alumina membrane and its evaluation as solvent resistant nanofiltration membrane // J. Membr. Sci. 2014. V. 463. P. 24–32. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.050
- 155. Shams E., Yeganeh H., Naderi-Manesh H., Gharibi R., Hassan Z.M. Polyurethane/siloxane membranes containing graphene oxide nanoplatelets as antimicrobial wound dressings: in vitro and in vivo evaluations // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2017. V. 28. № 5. P. 75. https:// doi.org/10.1007/s10856-017-5881-z
- 156. Lequier L., Horton S.B., McMullan D.M., Bartlett R. H. Extracorporeal membrane oxygenation circuitry // Pediatric Critical Care Medicine. 2013. V. 14 № 501. P. S7. https://doi.org/10.1097/PCC.0b013e318292dd10
- 157. Евсеев А.К., Журавлев С.В., Алентьев А.Ю., Горончаровкая И.В., Петриков С.С. Мембраны в технологии экстракорпоральной оксигенации крови // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 1. № 4. С. 235–246. https://doi.org/10.1134/ S2218117219040023

УДК 544.478; 661.961

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ/ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ (ОБЗОР)

© 2021 г. И. А. Макарян¹, И. В. Седов^{1,2,*}

¹ Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., г. Черноголовка, 142432 Россия ² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия *E-mail: isedov@icp.ac.ru

> Поступила в редакцию 5 апреля 2021 г. После доработки 19 мая 2021 г. Принята к публикации 21 июля 2021 г.

В обзоре проведен анализ состояния исследований катализаторов гидрирования/дегидрирования органических субстратов в качестве потенциальных компонентов современных систем запасания водорода на основе жидких органических носителей водорода. Обсуждаются способы снижения содержания благородных металлов или их частичной/полной замены на более дешевые переходные металлы, перспективы использования различных носителей, а также возможности повышения активности, стабильности и селективности катализаторов и регенерации отработанных каталитических систем.

Ключевые слова: хранение водорода, гидрирование, дегидрирование, катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242121050026

Тенденция мировой экономики к декарбонизации и ужесточающиеся экологические требования стали предпосылками создания новой отрасли – водородной энергетики, основанной на использовании водорода в качестве средства для аккумулирования, транспортировки и генерации энергии, и нуждающейся в крупнотоннажных производствах водорода [1, 2]. Это, в свою очередь, потребует решения задач, связанных с созданием эффективных и безопасных технологий хранения и транспортировки крупных объемов водорода.

Способы хранения водорода различаются по массовой и объемной емкости среды хранения, а также времени запасания и выделения водорода, которые в совокупности определяют стоимость его транспортировки и хранения [3–6]. Известны следующие методы хранения водорода:

 в компримированном виде в стальных или композитных баллонах (до 70 МПа, 20–40°С);

в сжиженном виде в криогенных емкостях (0.1 МПа; –252°С);

 – в химически связанном виде в виде жидкого аммиака (35–50 МПа; 400–600°С);

 в составе жидких органических соединений – носителей водорода (0.1–1 МПа; 180–280°С);

- в составе обратимо гидрирующихся металлов и сплавов (металлогидриды, 0.1–0.5 МПа; 100–300°С) [7, 8].

Интенсивно разрабатываются способы хранения водорода в среде жидких органических носителей водорода (ЖОНВ), основанные на обратимых каталитических реакциях гидрирования/дегидрирования и обеспечивающие высокую массовую и объемную емкость хранения водорода, умеренные технологические и инвестиционные риски и низкие капиталовложения при создании водородной инфраструктуры [9–11].

Сравнительные показатели способа хранения водорода с использованием систем ЖОНВ и традиционных и разрабатываемых способов хранения и транспортировки водорода представлены в табл. 1. МАКАРЯН, СЕДОВ

Метод хранения H_2	Массовая емкость водорода, мас. %	Объемная плотность энергии, МДж/л	Температура, °С	Давление, МПа
В сжатом газообразном виде (в баллонах	6.7	4.9	20	70
под давлением)				
В жидком виде (в криогенных емкостях)	7.5	6.4	-253	0
В частично сжиженном виде под давлением	5.4	4.0	-233 до -190	30
В составе металлогидридов	7.6	13.2	-13 до -152	2
В составе жидких органических	8.5	7	20	0
носителей водорода (ЖОНВ)				

Таблица 1. Показатели традиционных и разрабатываемых методов хранения водорода (по данным [12])

Из данных табл. 1 следует, что системы хранения водорода на основе ЖОНВ обладают массовой емкостью, не требуют применения повышенных давлений и низких температур, что обеспечивает удобство и технологическую простоту их эксплуатации, особенно при хранении и транспортировке.



Рис. 1. Принципиальная схема хранения водорода в системе жидких органических носителей водорода.

Катализаторы, используемые в системах хранения водорода ЖОНВ, могут существенно влиять на эксплуатационные характеристики этих систем, в первую очередь – на условия и скорость выделения водорода.

Цель настоящего обзора – анализ исследований и разработок по созданию катализаторов гидрирования/дегидрирования органических субстратов в качестве потенциальных компонентов систем запасания водорода на основе жидких органических носителей водорода.

СИСТЕМЫ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА И ИХ ПРЕИМУЩЕСТВА

Принцип работы ЖОНВ

К ЖОНВ относятся соединения с невысокой молекулярной массой, определяющей предельное содержание водорода в их составе, способные вступать в обратимые каталитические реакции гидрирования/дегидрирования [6, 13]. Системы ЖОНВ характеризуются тем, что в нормальных условиях хранения в гидрированной форме они являются жидкостями. В состав ЖОНВ входят пары богатых водородом (H_2^+) и бедных водородом (H_2^-) молекул; при этом водород хранится в молекулах (Н₂) за счет каталитического гидрирования (экзотермическая реакция), а высвобождается за счет каталитического дегидрирования (эндотермическая реакция) молекул (H⁺₂) [12]. Преимущества таких систем определяются высокими показателями массовой и объемной емкости хранения водорода [14–17]. Принципиальная схема хранения водорода в системе ЖОНВ представлена на рис. 1.

В настоящее время в мире существует и выполняется ряд государственных программ и международных проектов по тематике хранения водорода. Например, проект HySTOC (Hydrogen Supply and Transportation using Liquid Organic Hydrogen Carriers) Европейской комиссии по водороду (01/01/2018-31/12/2020) направлен на использование нового материала среды хранения (дибензилтолуола) в системах ЖОНВ на основе разработок немецкой компании Hydrogenious LOHC Теchnologies, проходящий испытания в новой водородной инфраструктуре, созданной в Финляндии [18].

Соединения, используемые в качестве ЖОНВ

Возможность использования жидких органических соединений в системах хранения водорода в химических связях за счет обратимых реакций гидрирования/дегидрирования стала впервые изучаться с начала 1980-х гг. [19]. В этом плане в качестве ЖОНВ были широко исследованы различные оксигенаты, например уксусная кислота [20, 21], формальдегид [22, 23], метанол [24, 25], муравьиная кислота [26, 27], фурфуриловый спирт [28, 29] и ряд других кислородсодержащих соединений.

Однако чаще всего в качестве ЖОНВ используют ароматические соединения, в частности, N-этилкарбазол [30], N-пропилкарбазол [31], 2-метилиндол [32], N-этилиндол [33], 7-этилиндол [34] и ряд других, отличающихся более высокой стехиометрической емкостью и селективностью в процессах гидрирования/дегидрирования. С целью снижения эндотремичности разработаны эффективные системы ЖОНВ на основе гетероциклических азотсодержащих органических соединений, например N-гетероциклов, обладающих высокой стехиометрической емкостью хранения водорода на уровне 5.3-7.3 мас. %, которые могут активироваться различными гомогенными и гетерогенными катализаторами в относительно мягких условиях. Самыми многообещающими среди систем ЖОНВ считаются композиции, у которых массовая емкость хранения водорода превышает 7 мас. % Н₂.

Вначале выяснилось, что удобной и перспективной может считаться система на основе пары толуол/метилциклогексан [35], затем стали изучаться иные парные системы, например циклогексан/

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

бензол [36], N-гетероциклы [37] и многие другие. В целом для выбора органических субстратов-носителей H_2 для систем ЖОНВ принято использовать энергетический подход, суть которого заключается в том, что в том случае, если ненасыщенная ароматическая форма субстратов характеризуется изменением энтальпии гидрирования менее 15.0 ккал/моль (62.8 кДж/моль), то для таких субстратов можно (что очень важно) понизить температуру дегидрирования [38]. При таком подходе к выбору носителей водорода особо выгодно использовать полициклические и конденсированные соединения (с увеличением числа ароматических циклов в их составе значения ΔH начинают снижаться).

Основные требования к системам хранения на основе ЖОНВ

В целом разрабатываемые системы ЖОНВ коммерческой направленности должны соответствовать следующим требованиям [12, 39, 40]:

– иметь низкие точки замерзания (<-30°С) и высокие точки кипения (>300°С);

 в процессе хранения и транспортировки быть нетоксичны и безопасны в течение долгого жизненного цикла с получением чистого водорода;

иметь высокие объемные (>56 кг/м³) и массовые (>6 мас. %) емкости хранения водорода;

 – совмещаться с уже существующей топливной инфраструктурой;

- иметь низкую стоимость.

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ/ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА

Активные металлы в составе катализаторов

Одна из главных задач при создании современных систем ЖОНВ коммерческого назначения – разработка высокоактивных каталитических систем гидрирования/дегидрирования, которые при своей относительной дешевизне могли работать с высокой активностью, стабильностью и селективностью и имели большой срок эксплуатации.

Как отмечалось выше, химическое связывание водорода в жидких носителях ЖОНВ происходит экзотермически в процессе гидрирования (давление 5-7 МПа, температура 100-250°С), тогда как эндотермическое выделение водорода наблюдается в процессе дегидрирования (низкие давления ~0.1 МПа и высокие температуры 270-500°С), когда поглощается большое количество тепла; т.е. реакционные условия для гидрирования и дегидрирования различаются [41, 42]. Несмотря на то, что катализаторы, проявляющие активность в катализе обеих этих реакций, в принципе известны, скорости и условия для протекания реакций различаются ввиду отличий в термодинамических характеристиках тех химических связей, которые следует активировать, а именно связей С-H/O-H/N-H и C=O/C=N/H-H. Поэтому большой интерес представляют не столько сами отдельные катализаторы гидрирования/дегидрирования, сколько взаимодействие систем ЖОНВ полного цикла с применяемыми катализаторами. Технологически привлекательным является осуществление реакции гидрирования/дегидрирования в одном и том же реакторе с одним и тем же катализатором (или комбинацией катализаторов). Нельзя также забывать и о том, что эффективность работы катализаторов тесно связана со средой хранения (используемыми жидкими органическими носителями водорода), поэтому, как правило, эти катализаторы рассматриваются применительно к каждой конкретной паре субстратов-носителей.

В целом, применяемые в данном случае каталитические системы должны способствовать преодолению термодинамических барьеров и ускорению дегидрирования ЖОНВ при относительно низких температурах. При оценке экономической жизнеспособности этих систем обязательно учитываются технико-экономические характеристики катализаторов гидрирования/дегидрирования и их усовершенствование. В частности, на решение этих задач направлен новый проект Еврокомиссии, выполняемый по программе Programme Horizon 2020, целью которого является снижение стоимости систем ЖОНВ за счет либо модернизации известных катализаторов, либо разработки нового дизайна каталитических систем [43]. Согласно этой программе при разработке эффективных катализаторов гидрирования/дегидрирования ЖОНВ можно действовать в трех возможных направлениях:

1) снижать содержание благородного металла в катализаторах (если таковой входит в их состав) за счет повышения каталитической активности катализатора, либо частично/полностью заменять дорогостоящие благородные металлы в составе катализаторов;

2) повышать селективность действия катализаторов;

3) совершенствовать процесс приготовления катализаторов за счет проведения всех операций по их синтезу в одном реакционном аппарате.

В целях эффективного проведения реакций гидрирования/дегидрирования в этих системах изучались самые различные металлсодержащие катализаторы. В результате долгих поисков выяснилось, что лучше всех в реакциях гидрирования/ дегидрирования ЖОНВ проявляют себя катализаторы на основе благородных металлов. С использованием металлов платиновой группы (палладий, платина, родий, рутений, иридий) разработано много гомогенных катализаторов, способных к активации в относительно мягких реакционных условиях [40, 45, 46]. Однако более стабильными при многократном использовании в масштабных условиях эксплуатации оказались гетерогенные каталитические системы на основе благородных металлов, нанесенных на различные подложки [11, 46]. Так, в присутствии катализаторов на основе металлов платиновой группы, нанесенных на оксид титана, экспериментально изучены активность и селективность реакции дегидрирования пергидро-Nэтилкарбазола при 190°С; при этом каталитическая активность металлов в реакции дегидрирования расположилась в следующей последовательности: Pt > Pd > Rh > Au > Ru [47]. При дегидрировании этого же вещества с использованием катализаторов на другой подложке (оксиде алюминия) активность катализаторов убывала уже в ряду: Pd > Pt > Ru > Rh [48].

В некоторых случаях в системах ЖОНВ можно использовать катализаторы на основе неблагородных металлов, например никеля [49], марганца [50], железа [51], катализатора Ni-Peнея [52]. Исследования показали, что существующую активность катализаторов дегидрирования можно дополнительно увеличить добавками-промоторами Mo, Re, Cu и Mn [53].

Каталитические системы гидрирования/дегидрирования, применяемые в технологиях ЖОНВ

Для систем ЖОНВ разрабатываются монометаллические (монофункциональные) катализаторы на основе металлов платиновой группы, проявляющие высокую активность, селективность и стабильность в проведении дегидрирования многих жидких органических носителей водорода [54]. Так, при изучении каталитического дегидрирования октагидроиндола установлено, что атомы молекул Pt в кристаллографической плоскости (111) на каталитической поверхности энергетически благоприятны для адсорбции октагидроиндола, индолина и индола, а само дегидрирование протекает с выделением молекул Н₂ по различным маршрутам [55]. При изучении каталитической активности, селективности и стабильности серии разных платиновых катализаторов в реакции дегидрирования метилциклогексана в реакторе с фиксированным слоем катализатора лучшим оказался именно монометаллический Рt-катализатор [56].

Много работ посвящено использованию биметаллических (бифункциональных) катализаторов, способных активировать проведение как реакций гидрирования, так и дегидрирования, что может существенно упростить дизайн систем ЖОНВ. В работе [57] сообщается о бифункциональном катализаторе Ru-Pd/Al₂O₃, синтезированном простым методом пропитки, который обладает высокой каталитической активностью, стабильностью и селективностью как при гидрировании N-пропилкарбазола, так и при дегидрировании соответствующего пергидро-N-пропилкарбазола. Исследована серия биметаллических катализаторов на основе наночастиц Pd-Cu, нанесенных на подложку из восстановленного оксида графена rGO и синтезированных onepot методом, наиболее эффективным из которых в гидрировании пергидро-N-этилкарбазола оказался катализатор Pd_{1.2}Cu/rGO [58].

Биметаллические катализаторы позволяют частично заменить благородные металлы в своем составе на более дешевые аналоги. Так, методом мокрой пропитки был приготовлен биметаллический катализатор Pd–Ni/Al₂O₃ (Pd:Ni = 1:1; 5 мас. %,), проявляющий лучшую активность (объемная скорость дегидрирования до 285 ч⁻¹) в сравнении с Pd/Al₂O₃ (176 ч⁻¹), и стабильность в дегидрирова-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

нии пергидро-N-пропилкарбазола [59]. Для системы ЖОНВ на основе пары N-этилкарбазол/додекагидро-N-этилкарбазол предложена и исследована серия недорогих биметаллических катализаторов Pd-Me/SiO₂ (где Me = Cu, Ni). При этом наибольшую активность продемонстрировал катализатор Pd₃-Ni₁/SiO₂, в присутствии которого конверсия составила 100%, селективность по N-этилкарбазолу – 91.1%, емкость хранения водорода составила 5.63 мас. % (при 190°С, 101.325 кПа) за 8 ч, а активность (в единицах ТОГ/число актов каталитического превращения на одном активном центре катализатора в единицу времени) увеличилась на 42.4% по сравнению с монометаллическим катализатором Pd/SiO₂ [60].

При дегидрировании пергидро-N-этилкарбазлола активность катализаторов Pd/TiO₂ можно увеличить в условиях микроволновой активации за счет введения второго металла-промотора с получением биметаллических катализаторов Pd–Ru/TiO₂ и Pd–Pt/TiO₂ [61]. Изучение гидрирования N-этилкарбазола в системе ЖОНВ с использованием биметаллических катализаторов Ru–Ni, нанесенных на TiO₂ различной структуры (рутил, анатаз) показало, что важную роль в проведении гидрирования играет кристаллическая структура TiO₂. При этом лучшей из титановых подложек является коммерческая титановая подложка P25, представляющая собой смесь фаз анатаза и рутила с приблизительным соотношением 1:4 [62].

При изучении активности моно- и биметаллических платиновых и палладиевых катализаторов в процессе дегидрирования пергидродибензилтолуола в системе ЖОНВ установлено увеличение степени дегидрирования в присутствии платинового катализатора 1 мас. % Pt/Al₂O₃ с 40 до 90% при повышении температуры в интервале 290-320°С [63]. Однако повышение температуры увеличивало скорость образования водорода, снижая при этом его чистоту вследствие образования побочных продуктов. Степень дегидрирования при температуре 320°С и использовании катализатора 2 мас. % Pt/Al₂O₃ равнялась 96%, в присутствии катализаторов на основе Pd, Pt и Pt-Pd она составила 11, 82 и 6%, соответственно, что совпадало с результатами расчетов методом DFT. Сделан вывод, что Pd при использовании как в монометаллической. так и в биметаллической системе не подходит для

дегидрирования пергидродибензилтолуола. Исследование показало, что кинетика дегидрирования пергидродибензилтолуола соответствует реакции 1-го порядка, при этом энергии активации для катализаторов 1 мас. % Pt/Al₂O₃, 1мас. % Pd/Al₂O₃ и 1:1 мас. % Pt–Pd/Al₂O₃ составили 205, 84 и 66 кДж/моль, соответственно.

Изучена эффективная one pot (однореакторная) водорода, основанная система хранения на выделении Н₂ в результате обратимого дегидрирования/гидрирования смеси метанол 1,2-диамин в присутствии одного и того же бифункционального катализатора – рутениевого комплекса [Ru{ $HN(CH_2CH_2P^iPr_2)_2$ }H(CO)Cl], теоретически достижимая емкость хранения водорода в которой составляет 6.6 мас. % [64]. Установлено также, что органические комплексы Fe и Ir могут действовать в качестве катализаторов обратимого дегидрирования спиртов в карбонильные соединения [65].

В работе [66] установлено что катализаторы с лигандами "пинцерного" (клешневидного) типа, которые обеспечивают возможность использования в качестве координирующих металлов железа и марганца, эффективны в реакциях гидрирования/ дегидрирования и их можно использовать в обратимых реакциях поглощения–выделения водорода, что обеспечивает создание перезаряжаемой системы ЖОНВ [67]. Найдено, что обратимое запасание и выделение водорода в системах на основе N-этилкарбазола может с высокой эффективностью и стабильностью обеспечить классический сплав LaNi₅ (в частности были использованы частицы LaNi_{5+х} размерностью около 100 нм) [68].

Влияние природы подложки-носителя

Многочисленные исследования, посвященные выяснению зависимости активности и селективности гетерогенных катализаторов гидрирования/ дегидрирования, используемых в системах ЖОНВ, от подложки-носителя, позволили установить, что площадь поверхности и природа кислотных центров на поверхности подложки, наряду с содержанием активного компонента катализатора и размером его частиц, оказывают существенное влияние на каталитическую активность, а также на дисперсность применяемого металла, взаимодействие металл–подложка и адсорбционную способность реагентов [69, 70].

Для реакции дегидрирования пергидро-Nпропилкарбазола предложено особым гидротермическим способом синтезировать серию подложек из оксида алюминия γ-Al₂O₃, на которые методом пропитки наносили 1 мас. % Pd. При этом было установлено, что по прошествии 360 мин при 180°С и 101 кПа достигается 100%-ная конверсия по N-пропилкарбазолу, что оказалось лучше показателей коммерческого катализатора 5 мас. % Pd/Al₂O₃ [71]. Эффективными и хорошо себя зарекомендовавшими катализаторами дегидрирования метилциклогексана оказались платиновые катализаторы на оксидных подложках TiO₂, Al₂O₃, V₂O₅, Y₂O₃. В качестве других подложек-носителей испытывались также La₂O₃, ZrO₂, CeO₂, TiO₂, MnO₂, перовскит и ряд других, из которых наиболее активным оказался носитель La₂O₃ [72, 73].

С целью увеличения каталитической активности в реакции дегидрирования пергидродибензилтолуола в системе ЖОНВ синтезированы наноразмерные катализаторы Pt/Al₂O₃ и Pt/CeO₂; при этом катализатор Pt/CeO₂ продемонстрировал значительно более высокие скорости дегидрирования (80.5% за 2.5 ч) по сравнению с катализатором Pt/Al₂O₃ (3.5% за 2.5 ч), что объясняется плохим массопереносом в маленьких порах катализатора Pt/Al₂O₃ [74]. При изучении влияния свойств подложки при дегидрировании эвтектической смеси на основе бифенила (35 мас. % бифенила, 65 мас. % дифенилметана) в присутствии ряда платиновых катализаторов на Al₂O₃ в различных условиях показано, что распределение пор по размерам и соответствующие поверхностные свойства подложек влияют на показатели процесса дегидрирования [75].

Для ускорения адсорбции и десорбции водорода в системах ЖОНВ на основе N-этилкарбазола разработан новый палладиевый катализатор двойного действия Pd/Al_2O_3 — YH_3 , нанесенный на подложку из Al_2O_3 , промотированную с помощью YH_3 . Он обеспечивает обратимое хранение водорода на уровне 5.5 мас. % при температурах гидрирования и дегидрирования ниже 200°С за время не более четырех часов, что является лучшим показателем для всех существующих катализаторов как процессов адсорбции, так и десорбции водорода [76]. В работе [77] сообщается о приготовлении палладиевого катализатора на подложке из восстановленного оксида графена гGO, проявляющего повышенную активность в дегидрировании пергидро-N-этилкарбазола, в присутствии которого активность катализатора Pd/rGO увеличилась в 14.4 раза (и это при содержании благородного металла в Pd/rGO в 2 раза меньшем по сравнению с коммерческим катализатором дегидрирования Pd/Al₂O₃).

При исследовании каталитического дегидрирования пергидро-N-пропилкарбазола приготовлены и испытаны высокодисперсные наночастицы Pd, иммобилизованные в известный металл-органический носитель MIL-101 (Cr) с относительно стабильной структурой, характеризующийся высокой удельной поверхностью (1500–2000 м²/г), большим объемом пор (1.6 см³/г) и размером пор (2.9– 3.4 нм), хотя о механической прочности использованного носителя не сообщается. В результате был получен катализатор Pd@MIL-101, характеристики которого превзошли показатели известного коммерческого катализатора 5 мас. % Pd/Al₂O₃ [70].

Сравнительный анализ каталитической активности различных гетерогенных металлических катализаторов в дегидрировании системы ЖОНВ на основе пергидродибензилтолуол/дибензилтолуол показал, что наиболее перспективным является катализатор Pt/TiO₂ [78].

Гидроксильные группы и кислородные вакансии на поверхности подложки Al_2O_3 модифицировали традиционной плазменной обработкой и использовали для приготовления различных катализаторов Pt/ Al_2O_3 , которые применили в обратимом гидрировании/дегидрировании дибензилтолуола [79]. Результаты исследований показали, что гидроксильные группы и кислородные вакансии на поверхности Al_2O_3 могут улучшить дисперсность платины, при этом гидроксильные группы способны также участвовать в передаче водорода, приводя не только к повышению гидрирующей и дегидрирующей активности катализатора, но и к снижению вклада побочных реакций и увеличению продолжительности жизненного цикла катализатора.

Катализаторы на основе двух благородных металлов Pt и Pd, нанесенных на SiO₂ и модифицированные подложки из угля (например, пористый углеродный материал *сибунит*, получаемый из промышленных марок технического углерода), благодаря легкой диффузии органических молекул в небольшие частицы катализаторов способны увеличивать активность реакций гидрирования трифенила и соответствующего дегидрирования

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

трициклогексана без протекания побочных реакций крекинга, гидрогенолиза, раскрытия кольца и коксообразования. Самым перспективным из них оказался платиновый катализатор Pt/Sibunit-ох на подложке из окисленного сибунита. Сообщается также об использовании сибунита в качестве катализаторной подложки (катализатор 3% Pt/сибунит) при проведении гидрирования полиароматических соединений различной степени конденсации (бензол, бифенил, терфенил) с последующим дегидрированием полученных соединений (циклогексан, бициклогексил, пергидротерфенил) при температурах 260–340°С и объемной скорости жидкости 1 ч⁻¹ [80].

На гетерогенных катализаторах Pt/сибунит, нанесенных на нейтральные и частично окисленные подложки, при температуре 320° С и объемных скоростях до $1.5 \, \text{ч}^{-1}$ изучено дегидрирование бициклогексила. Обнаружено, что окисленный сибунит является более эффективной подложкой в плане возможности повторного использования катализатора с сохранением конверсии и селективности (по сравнению с нейтральным носителем) [81]. Такие катализаторы обладают меньшей активностью, чем катализаторы на носителях с высокоразвитой поверхностью, однако отличаются важным технологическим достоинством – прочностью носителя к истиранию, что увеличивает жизненный срок катализатора.

Более высокая активность в реакциях дегидрирования (по сравнению с катализаторами на подложке из Al_2O_3) наблюдается у катализаторов, нанесенных на оксиды титана и лантана. Так, испытания платиновых катализаторов на носителе из TiO₂ различного фазового состояния (рутил-анатаз и анатаз) в реакции дегидрирования пергидрированного дибензилтолуола при 290°С показали, что катализатор Pt/TiO_{2ra} на основе структуры рутиланатаз более активен, чем катализатор Pt/TiO_{2ana} на носителе со структурой анатаза, или чем катализатор Pt/Al₂O₃ на традиционном оксиде алюминия; при этом его активность почти равна активности платинового катализатор Pt/C на активированном угле [82].

В исследовании [83] синтезированы платиновые катализаторы с различной дисперсностью платины, нанесенные как на Al_2O_3 и SiO_2 , так и на мезоструктурированные силикаты SBA-15 и MCM-48 с



Рис. 2. Схема реакций гидрирования (справа) и дегидрирования (слева) в системе ЖОНВ на основе пары N-этилкарбазол/ пергидро-N-этилкарбазол (по данным [84]).

регулярным каркасом в виде пчелиных сот и удельной поверхностью 800–850 и 1100 м²/г, соответственно. Обнаружено существенное влияние природы использованных подложек на формирование активных фаз на поверхности катализаторов; так, при изучении катализаторов в реакции дегидрирования декалина показано, что их активность снижалась в ряду: Pt/MCM-48 > Pt/SBA-15 > Pt/SiO₂ > Pt/Al₂O₃. Количество водорода, выделившегося из декалина в присутствии платинового катализатора на силикатной подложке Pt/MCM-48, составило 5.7 мас. %, что свидетельствует о перспективности в технологиях ЖОНВ.

Результаты недавних исследований дегидрирования пергидро-N-этилкарбазола в присутствии катализаторов Pt/TiO₂ указывают на существование сильного электронного взаимодействия между Pt и подложкой TiO₂, способствующего формированию активных центров благодаря агломерации наночастиц Pt, неравномерно осаждаемых на поверхности TiO2. Так, при изучении хранения водорода в системе ЖОНВ на основе N-этилкарбазол/пергидро-N-этилкарбазол, были приготовлены катализаторы Pt/TiO₂ с содержанием платины от 0.5 до 5 мас. % и показано, что наибольшую каталитическую активность в дегидрировании пергидро-N-этилкарбазола проявляет катализатор Pt/TiO₂ с содержанием платины 1.0 мас. %, в присутствии которого при 190°С выделяется 5.75 мас. % водорода [84]. Предложен механизм, согласно которому дегидрирование является структурно-чувствительной реакцией, протекающей благодаря сильным взаимодействиям между Pt и подложкой из TiO₂, увеличивающим скорость лимитирующей стадии и в целом процесса дегидрирования. Схематично реакции гидрирования (справа) и дегидрирования (слева) в системе ЖОНВ на основе пары N-этилкарбазол/пергидро-N-этилкарбазол представлены на рис. 2.

При исследовании реакции гидрирования N-этилкарбазола в присутствии гетерогенных катализаторов на основе Pd и Ru, нанесенных на подложку из мезопористого МоО3, также была отмечена более высокая каталитическая активность по сравнению с катализаторами на традиционной подложке из Al₂O₃ [85]. Установлено, что в целом механизм гидрирования в присутствии катализаторов на такой подложке полностью отличается от механизма, свойственного традиционным катализаторам гидрирования на основе благородных металлов на других оксидных подложках. В присутствии уже небольшого количества Pd в составе катализатора на основе МоО3 разрыв связей Н-Н в N-этилкарбазоле существенно ускоряется, приводя к увеличению скорости генерации водорода и повышению его концентрации в H_rMoO₃, что улучшает эффективность таких катализаторов. Повышение температуры также способствует увеличению концентрации водорода в составе Н_xMoO₃.

В работе [86] изучено каталитическое дегидрирование пергидро-N-этилкарбазола в присутствии гетерогенных катализаторов, приготовленных из наночастиц Pd, нанесенных на разные подложки: Pd/C, Pd/Al₂O₃, Pd/TiO₂ и Pd/SiO₂. Показана экстремальная зависимость активности катализатора от размера частиц Pd и увеличение каталитической активности при большой удельной площади поверхности. Среди всех изученных катализаторов лучшими показателями в дегидрировании пергидро-N-этилкарбазола обладал катализатор Pd/C, показавший 99.9%-ную конверсию и количество выделяемого водорода в размере 5.69 мас. % (при 180°C).

Модификация существующих катализаторов технологий ЖОНВ

Предпринимаются также попытки модификации уже известных катализаторов гидрирования/ дегидрирования. Так, усовершенствована методика приготовления катализаторов Pt/Al₂O₃ с помощью серосодержащего соединения, которая заключается-в адсорбции серы на активных центрах платинового катализатора, отвечающих за протекание побочных реакций, и в их блокировке, что увеличивало активность и селективность катализатора [87]. Эффективность систем ЖОНВ всегда становится

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

компромиссом между емкостью хранения молекул водорода и стабильностью работы системы в условиях многочисленных циклов зарядки/разрядки. Например, в работе [88] при относительно низком давлении 1.5 МПа (вместо часто используемых 3-5 МПа) исследовано глубокое (до 98 %) гидрирование дибензилтолуола в присутствии коммерческого никелевого катализатора с содержанием Ni на уровне 50 мас. %; при этом дегидрирование пергидродибензилтолуола проводилось в присутствии платинового катализатора 1 мас. % Pt/Al₂O₃. Целью исследования было определение числа циклов, при которых молекула ЖОНВ остается толерантной к количеству побочных продуктов, образованных в каждом цикле гидрирования/дегидрирования. Для установления времени распада молекул ЖОНВ в указанных циклах проведено тестирование в стрессовых условиях. В частности, образование метана в газовой фазе увеличивалось в ряду: бензол < C21 < < ксилол < С13-С15 < толуол < дибензилтолуол, что свидетельствует о стабильности систем ЖОНВ на основе дибензилтолуола (количество образованных в стрессовых условиях побочных продуктов составило всего 7 мол. %).

Авторами работы [89] изучена модификация строения каталитической поверхности платины и палладия с целью минимизации энергии первой стадии процесса дегидрирования пергидродибензилтолуола в составе ЖОНВ. При анализе атомов молекул Pt и Pd в кристаллографической плоскости (110) на каталитической поверхности были рассчитаны энергии адсорбции для пергидродибензилтолуола с вариантами удаления и без удаления атомов Н на поверхностях Pt (110) и Pd (110). Обнаружено, что в обоих случаях адсорбция пергидродибензилтолуола и с удалением и без удаления атомов Н энергетически возможна. На основе рассчитанных энергий активации показано, что каталитическая активность в дегидрировании выше, когда Pt, а не Pd, образует верхний слой каталитической поверхности, а поверхности с конфигурациями Pt-Pd-Pd и Pt-Pd-Pt так же каталитически активны, как и поверхности немодифицированной Pt.

Регенерация дезактивированных катализаторов систем ЖОНВ

Одна из серьезнейших проблем при реализации технологий ЖОНВ, особенно в крупном масштабе, –

потеря активности применяемых катализаторов дегидрирования в условиях длительной эксплуатации. Поэтому большое число исследований посвящено решению задач, связанных с дезактивацией катализаторов и способами их регенерации. Часто гетерогенные катализаторы быстро теряют свою активность из-за образования и отложения на их поверхности кокса. В этом случае для восстановления каталитической активности обычно применяют трехстадийный процесс: выжигание кокса → → оксихлорирование → осернение, в результате чего активные центры катализатора постепенно высвобождаются от отложений кокса [90]. Для восстановления каталитической активности гетерогенных катализаторов дегидрирования в качестве одного из методов предлагается низкотемпературная регенерация катализатора обработкой озоном в среде сверхкритического диоксида углерода [91].

Дезактивация катализатора может происходить не только за счет образования и отложения кокса, но и в результате отравления нежелательными соединениями, адсорбирующимися на активных центрах катализатора, а также из-за спекания активных частиц катализатора и вымывания активного металла с подложки. Так, для снижения скорости дезактивации катализатора Pt/Al₂O₃, предназначенного для дегидрирования метилциклогексана в составе ЖОНВ, предлагается использовать особый микроструктурированный мембранный реактор [92]. Показано, что существенно замедлить образование кокса и скорость дезактивации катализаторов дегидрирования может дополнительная подпитка водородом и высокий уровень давления, создаваемого в таком реакторе. При этом дезактивированный катализатор можно регенерировать окислением на воздухе при высоких температурах около 400°С; тем не менее, с увеличением числа регенерационных циклов активность катализаторов снижается значительно быстрее.

Исследована также регенерация отработавших свой срок катализаторов в системе ЖОНВ на модельных и реальных платиновых катализаторах и предложен микроскопический механизм удаления продуктов разложения с активной поверхности катализаторов различного состава [93]. Показано, что восстановление катализаторов Pt/Al₂O₃ можно осуществлять окислительной регенерацией в мягких условиях (около 600 K) в самом аппарате дегидрирования (степень и температурный режим процесса регенерации зависят от морфологии катализатора).

Отметим также, что катализаторы гидрирования/дегидрирования систем ЖОНВ можно использовать для проведения процессов в стандартных реакторах. Однако в некоторых случаях с целью достижения более высоких показателей активности и стабильности, особенно в условиях крупномасштабной реализации, необходимо создание новых конструкций реакционных аппаратов, в которых катализаторы смогут работать более эффективно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хранение водорода в среде жидких органических носителей водорода (ЖОНВ), основанное на обратимых каталитических реакциях гидрирования/дегидрирования, может обеспечивать высокую массовую и объемную плотность хранения водорода, небольшие технологические и инвестиционные риски и низкие капиталовложения. Тем не менее, промышленной реализации на практике такая концепция хранения водорода пока не получила (особенно в крупномасштабном исполнении) из-за ряда технических ограничений, в том числе связанных и с недостаточной стабильностью катализаторов дегидрирования [13, 94].

Для успешной коммерциализации технологий хранения водорода с использованием ЖОНВ необходимо создание высокоэффективных, активных, селективных и стабильных катализаторов гидрирования/дегидрирования с длительным жизненным циклом, которые обеспечат снижение термодинамических барьеров и достижение высоких скоростей дегидрирования при относительно низких температурах. В недавних работах показана возможность полной или частичной замены дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов на более дешевые аналоги, а также разработаны иные подходы для усовершенствования таких каталитических систем. Проведены исследования различных типов носителей для катализаторов гидрирования/дегидрирования, в том числе новых носителей с высокоразвитой поверхностью (например, на основе металлоорганических каркасов). При этом продолжаются работы по созданию катализаторов и на основе традиционных носителей.

600

Такие катализаторы обладают меньшей активностью, чем катализаторы на носителях с высокоразвитой поверхностью, однако отличаются важным технологическим достоинством – прочностью носителя к истиранию, что увеличивает время жизни катализатора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (номер госрегистрации ААА-А-А19-119022690098-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

И.В. Седов заявляет о том, что он является зам. главного редактора журнала «Нефтехимия». И.А. Макарян заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Макарян Ирэн Арменовна, к.х.н., ORCID: http:// orcid.org/0000-0003-0566-022X

Седов Игорь Владимирович, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0001-9648-4895

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition. Hydrogen Council. November 2017. URL: https://hydrogencouncil.com/wpcontent/ uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council.pdf.
- Renewable hydrogen "already cost competitive", says new research. March 15, 2019 by Jocelyn Timperley. URL: https://energypost.eu/renewable-hydrogenalready-cost-competitive-says-new-research/
- 3. Nafchi F.M., Baniasadi E., Afshari E., Javani N. Performance assessment of a solar hydrogen and electricity production plant using high temperature PEM electrolyzer and energy storage // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 5820–5831. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.058.
- 4. Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Коробцев С.В., Серегина Е.А., Фатеева Т.В., Григорьев А.С., Алиев А.Ш. Проблемы аккумулирования и хранения водорода // Kimya Problemert. 2018. Т. 16. № 4. С. 453–483. https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-4-453-483

- Kikuchi Y., Ichikawa T., Sugiyama M., Koyama M. Battery-assisted low-cost hydrogen production from solar energy: Rational target setting for future technology systems // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 1451– 1465. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.119
- Niermann M., Drunert S., Bonhoff K., Kaltschmitt M. Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Technoeconomic analysis of LOHCs in a defined process chain // Energy Environ. Sci. 2019. V. 12. P. 290–307. https://doi. org/10.1039/C8EE02700E
- Sadaghiani M.S., Mehrpooya M. Introducing and energy analysis of a novel cryogenic hydrogen liquefaction process configuration // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 6033–6050. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2017.01.136
- Sreedhar I., Kamani K.M., Kamani B.M., Reddy B.M., Venugopal A. A Bird's Eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage // Renew. Sust. Energy Rev. 2018. V. 91. P. 838–860. https://doi. org/10.1016/j.rser.2018.04.028
- Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs): toward a hydrogen-free hydrogen economy // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 74–85. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00474
- Geburtig D., Preuster P., Bösmann A., Müller K., Wasserscheid P. Chemical utilization of hydrogen from fluctuating energy sources-Catalytic transfer hydrogenation from charged Liquid Organic Hydrogen Carrier systems // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 1010–1017. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2015.10.013
- Gianotti E., Taillades-Jacquin M., Rozière J., Jones D.J. High-purity hydrogen generation via dehydrogenation of organic carriers: a review on the catalytic process // ACS Catal. 2018. V. 8. № 5. P. 4660-4680. https:/doi. org/10.1021/acscatal.7b04278
- Rivard E., Trudeau M., Zaghi K. Hydrogen storage for mobility: a review // Materials. 2019. V. 12. 1973. https:/ doi.org/10.3390/ma12121973
- Andersson J., Gronkvist S. Large-scale storage of hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. 2019.
 V. 44. P. 11901–11919. https://doi.org/10.1016/ jihydene.2019.03.063
- Crabtree R.H. Nitrogen-containing liquid organic hydrogen carriers: progress and prospects. ACS Sustain // Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 4491–4498. https://doi. org/10.1021/acssuschemeng.7b00983
- Aakko-Saksa P.T., Cook C., Kiviaho J., Repo T. Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy. Review and discussion // J. Power Sources. 2018. V. 396. P. 803–823. https://doi. org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.011
- 16. Modisha P.M., Ouma C.N.M., Garidzirai R., Wasserscheid, P., Bessarabov D. The prospect of

hydrogen storage using liquid organic hydrogen carriers // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 2778–2796. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.9b00296

- Hurskainen M., Ihonen J. Techno-economic feasibility of road transport of hydrogen using liquid organic hydrogen carriers // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 56. P. 32098–32112. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2020.08.186
- 18. Safe and reliable: HySTOC's promise for the future of hydrogen supply. 1 July 2020. URL: https://cordis. europa.eu/article/id/421415-safe-and-reliable-hystoc-s-promise-for-the-future-of-hydrogen-supply.
- Taube M., Rippin D.W.T., Cresswell D.L., Knecht W. A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organic hydrides // Int. J. Hydrogen Energy. 1983. V. 8. P. 213–225.
- Hull J.F., Himeda Y., Wang W-H., Hashiguchi B., Periana R., Szalda D.J., Muckerman J.T., Fujita E. Reversible hydrogen storage using CO₂ and a protonswitchable iridium catalyst in aqueous media under mild temperatures and pressures // Nat. Chem. 2012. V. 4. P. 383–388. https://doi.org/10.1038/ nchem.1295
- Mellmann D., Sponholz P., Junge H., Beller M. Formic acid as a hydrogen storage material – development of homogeneous catalysts for selective hydrogen release // Chem. Soc. Rev. 2016. V. 45. P. 3954–3988. https://doi. org/10.1039/c5cs00618j
- 22. Heim L.E., Schlörer N.E., Choi J.-H., Prechtl M.H.G. Selective and mild hydrogen production using water and formaldehyde // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 3621. https://doi.org/10.1038/ncomms4621
- Trincado M., Sinha V., Rodriguez-Lugo R.E., Pribanic B., de Bruin B., Grutzmacher H. Homogeneously catalysed conversion of aqueous formaldehyde to H₂ and carbonate // Nat. Commun. 2017. V. 8. P. 14990. https://doi. org/10.1038/ncomms14990
- 24. Lin L., Zhou W., Gao R., Yao S., Zhang X., Xu W., Zheng S., Jiang Z., Yu Q., Li Y.-W., Shi C., Wen X.-D., Ma D. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/α-MoC catalysts // Nature. 2017. V. 544. P. 80–83. https://doi.org/10.1038/nature21672
- Kothandaraman J., Kar S., Goeppert A., Sen R., Prakash G.K.S. Advances in homogeneous catalysis for low temperature methanol reforming in the context of the methanol economy // Top. Catal. 2018. V. 61. P. 542– 559. https://doi.org/10.1007/s11244-018-0963-9
- 26. Onishi N., Iguchi M., Yang X., Kanega R., Kawanami H., Xu Q., Himeda Y. Development of effective catalysts for hydrogen storage technology using formic acid // Advanced Energy Materials. 2019. V. 9. № 23. Special Issue: Energy Research in AIST. https://doi.org/10.1002/aenm.201801275

- Müller K., Brooks K., Autrey T. Hydrogen storage in formic acid: a comparison of process options // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 11. P. 12603–12611. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.7b02997
- Verevkin S.P., Siewert R., Pimerzin A.A. Furfuryl alcohol as a potential liquid organic hydrogen carrier (LOHC): Thermochemical and computational study // Fuel. 2020. V. 266. I 117067. https://doi.org/: 10.1016/j. fuel.2020.117067
- Li D., Zhang J., Liu Y., Yuan H., Chen Y. Boron doped magnetic catalysts for selective transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol // Chem. Engineering Science. 2021. V. 229. 116075. https://doi.org/10.1016/j. ces.2020.11.6075
- Yang M., Dong Y., Cheng H.S. Hydrogenation kinetics of N-ethylcarbaozle as a heteroaromatic liquid organic hydrogen carrier // Advanced Materials Research. 2014.
 V. 953-954. P. 981–984. https://doi.org/10.4028/www. scientific.net/amr.953-954.981
- Yang M., Dong Y., Fei S., Pan Q., Ni G., Han C., Ke H., Fang Q., Cheng H. Hydrogenation of N-propylcarbazole over supported ruthenium as a new prototype of liquid organic hydrogen carriers (LOHC) // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 2487724881. https://doi.org/10.1039/C3RA44760J
- 32. Li L., Yang M., Dong Y., Mei P., Cheng H. Hydrogen storage and release from a new promising liquid organic hydrogen storage carrier (LOHC): 2-methylindol // Int. J Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 16129–16134. https:// doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.240
- 33. Dong Y., Yang M., Yang Z., Ke H., Cheng H. Catalytic hydrogenation and dehydrogenation of N-ethylindole as a new heteroaromatic liquid organic hydrogen carrier // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 10918–10922. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.196
- 34. Chen Z., Yang M., Zhu T., Zhang Z, Chen X., Liu Z., Dong Y., Cheng G., Cheng H. 7-Ethylindole: a new efficient liquid organic hydrogen carrier with fast kinetics // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 12688–12696. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.088
- 35. Klvana D., Chaouki J., Kusohorsky D., Chavarie C., Pajonk G.M. Catalytic storage of hydrogen: Hydrogenation of toluene over a nickel/silica aerogel catalyst in integral flow conditions // Appl. Catal. 1988. V. 42. P. 121–130.
- 36. Itoh N., Xu W.C., Hara S., Sakaki K. Electrochemical coupling of benzene hydrogenation and water electrolysis // Catal. Today. 2000. V. 56. P. 307–314. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00288-6
- Crabtree R.H. Hydrogen storage in liquid organic heterocycles // Energy & Environmental Science.
 2008. V. 1. № 1. P. 134–138. https://doi.org/10.1039/ B805644G
- 38. Кустов Л.М., Каленчук А.Н., Богдан В.И. Системы аккумулирования, хранения и выделения водорода //

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

602

Успехи химии. 2020. Т. 89. № 9. С. 897–916. https:// doi.org/10.1070/RCR4940

- Rao P.C., Yoon M. potential liquid-organic hydrogen carrier (LOHC) systems: a review on recent progress // Energies. 2020. V. 13. № 22. 6040. https://doi. org/10.3390/en13226040
- 40. Shimbayashi T., Fujita K. Metal-catalyzed hydrogenation and dehydrogenation reactions for efficient hydrogen storage // Tetrahedron. 2020. V. 76. № 11. I 130946. https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.130946
- Bourane A., Elanany M., Pham T.V., Katikaneni S.P. An overview of organic liquid phase hydrogen carriers // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. №. 48. P. 23075– 23091. https://doi.org/10.1016/jijhydene.2016.07.167
- Brückner N., Obesser K., Bösmann A., Teichmann D., Arlt W., Dungs J., Wasserscheid P. Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems // Chem. Sus. Chem. 2014. V. 7. № 1. P. 229–235. https://doi.org/10.1002/ cssc.201300426
- 43. Catalyst development for improved economic viability of LOHC technology. TOPIC ID: FCH-02-1-2020. European Commission. Funding & tender opportunities. URL: https://ec.europa.eu/info/funding-tenders/ opportunities/portal/screen/opportunities/topic-details/ fch-02-1-2020
- 44. Yamaguchi R., Ikeda C., Takahashi Y., Fujita K.-I. Homogeneous catalytic system for reversible dehydrogenation-hydrogenation reactions of nitrogen heterocycles with reversible interconversion of catalytic species // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 8410–8412. https://doi.org/10.1021/ja9022623
- Wang Z., Belli J., Jensen C.M. Homogeneous dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers catalyzed by an iridium PCP complex // Faraday Discuss. 2011. V. 151. P. 297–305. https://doi.org/10.1039/ C1FD00002K
- 46. Boufaden N., Akkari R., Pawelec B., Fierro J.L.G., Zina M.S., Ghorbel A. Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene over partially reduced silica-supported Pt-Mo catalysts // J. Mol. Catal. A Chem. 2016. V. 420. P. 96-106. https://doi.org/10.1016/j. molcata.2016.04.011
- 47. *Jiang Z., Gong X., Wang B., Wu Z., Fang T.* A experimental study on the dehydrogenation performance of dodecahydro-N-ethylcarbazole on M/TiO₂ catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 5. P. 2951–2959. https:/doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.236
- Yang M., Dong Y., Fei S., Ke H., Cheng H. A comparative study of catalytic dehydrogenation of perhydro-Nethylcarbazole over noble metal catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. P. 18976–18983. https:// doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.123

- 49. He Y., Song Y., Cullen D.A., Laursen S. Selective and stable non-noble-metal intermetallic compound catalyst for the direct dehydrogenation of propane to propylene // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 14010–14014. https:// doi.org/10.1021/jacs.8b05060
- Shao Z., Li Y., Liu C., Ai W., Luo S.-P., Liu Q. Reversible interconversion between methanol-diamine and diamide for hydrogen storage based on manganese catalyzed (de)hydrogenation // Nat Commun. 2020. V. 11. I 591. https://doi.org/10.1038/s41467-020-14380-3
- *Zell T., Langer R.* Iron-catalyzed hydrogenation and dehydrogenation reactions with relevance to reversible hydrogen storage applications // Recycl. Catal. 2015. V. 2. P. 87–109. https://doi.org/10.1515/recat-2015-0010
- 52. Ali A., Kumar U., Lee H.J. Catalytic hydrogenation and dehydrogenation performance of 9-ethylcarbazole as a liquid organic hydrogen carrier // J. of Mechanical Science and Technology. 2019. V. 33. P. 5561–5569. https://doi.org/10.1007/s12206-019-1049-8
- 53. Yan J., Wang W., Miao L., Wu K., Chen G., Huang Y., Yang Y. Dehydrogenation of methylcyclohexane over PtSn supported on MgAl mixed metal oxides derived from layered double hydroxides // Int. J. Hydrogen Energy 2018. V. 43. P. 9343–9352. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.003
- 54. Usman M.R. The Catalytic Dehydrogenation of methylcyclohexane over monometallic catalysts for onboard hydrogen storage, production, and utilization // Energy Sources Part A: Recovery. 2011. V. 24. P. 2231– 2238. https://doi.org/10.1080/15567036.2011.565307
- 55. Ouma C.N.M., Modisha P.M., Bessarabov D. Catalytic dehydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier octahydroindole on Pt(111) surface: *Ab initio* insights from density functional theory calculations // Applied Surface Science. 2018. V. 471. P. 1034–1040. https://doi. org/10.1016/j.apsusc.2018.12.110
- 56. Alhumaidan F., Tsakiris D., Cresswell D., Garforth A. hydrogen storage in liquid organic hydride: selectivity of MCH dehydrogenation over monometallic and bimetallic Pt Catalysts // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2013. 38(32). P. 14010–14026. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2013.08.067
- 57. Zhu T., Yang M., Chen X., Dong Y., Zhang Z., Cheng H. A highly active bifunctional Ru–Pd catalyst for hydrogenation and dehydrogenation of liquid organic hydrogen carriers // J. of Catalysis. 2019. V. 378. P. 382–391. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.08.032
- Wang B., Chang T.-Y., Jiang Z., Wei J.-J., Fang T. Component controlled synthesis of bimetallic PdCu nanoparticles supported on reduced graphene oxide for dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazole // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 251. P. 261–272. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.071

- 59. Chen X., Li G., Gao M., Dong Y., Yang M., Cheng H. Wet-impregnated bimetallic Pd-Ni catalysts with enhanced activity for dehydrogenation of perhydro-N-propylcarbazole // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 56. P. 32168-2178. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2020.08.162
- 60. Jiang Z., Gong X., Guo S., Bai Y., Fang T. Engineering PdCu and PdNi bimetallic catalysts with adjustable alloying degree for the dehydrogenation reaction of dodecahydro-N-ethylcarbazole // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 2. P. 2376–2389. https://doi. org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.123
- 61. *Kustov L.M., Tarasov A.L., Kirichenko O.A.* Microwaveactivated dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazol over bimetallic Pd–M/TiO₂ catalysts as the second stage of hydrogen storage in liquid substrates // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 43. P. 26723–26729. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.009
- Yu H., Yang X., Wu Y., Guo Y., Li S., Lin W., Li X., Zheng J. Bimetallic Ru-Ni/TiO₂ catalysts for hydrogenation of N-ethylcarbazole: role of TiO₂ crystal structure // J. of Energy Chemistry. 2020. V. 40. P. 188–195. https://doi. org/10.1016/j.jechem.2019.04.009
- 63. Modisha P., Gqogqa P., Garidzirai R., Ouma C.N.M., Bessarabov D. Evaluation of catalyst activity for release of hydrogen from liquid organic hydrogen carriers // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 39. P. 21926–21935. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.212
- 64. Kothandaraman J., Kar S., Sen R., Goeppert A., Olah G.A., Prakash G.K.S. Efficient Reversible Hydrogen Carrier system based on amine reforming of methanol // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 7. P. 2549–2552. https://doi.org/10.1021/jacs.6b11637
- 65. Bonitatibus P.J.Jr., Chakraborty S., Doherty M.D., Siclovan O., Jones W.D., Soloveichik G.L. Reversible catalytic dehydrogenation of alcohols for energy storage // PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America). 2015. V. 112. № 6. P. 1687–1692. URL: https://www.pnas.org/ content/112/6/1687
- Bernskoetter W.H., Hazari N. Hydrogenation and dehydrogenation reactions catalyzed by iron pincer compounds. chapter in pincer compounds. 1st Edition. 2018. P. 111–131. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812931-9.000062 URL: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/B9780128129319000025
- 67. Xie Y., Hu P., Ben-David Y., Milstein D. A Reversible liquid organic hydrogen carrier system based on methanol-ethylenediamine and ethylene urea // Angewandte Chemie (International Edition). 2019. V. 58. № 15. P. 5105–5109. https://doi.org/10.1002/ anie.201901695
- 68. Yu H., Yang X., Jiang X., Wu Y., Chen S., Lin W., Wu Y., Xie L., Li X., Zheng J. LaNi_{5.5} particles for reversible

hydrogen storage in N-ethylcarbazole // Nano Energy. 2021. V. 80. I 105476. https://doi.org/10.1016/j. nanoen.2020.105476

- Peng L.S., Zheng S.X., Li L., Zhang L., Yang N., Xiong K., Chen H.M., Li J., Wei Z.D. Chimney effect of the interface in metal oxide/metal composite catalysts on the hydrogen evolution reaction // Appl Catal B Environ. 2019. V. 245. P. 122–129.: https://doi.org/10.1016/j. apcatb.2018.12.035
- Ding C., Zhu T., Wang F., Zhang Z., Dong Y., Yang M., Cheng G., Ke H., Cheng H. High active Pd@mil-101 catalyst for dehydrogenation of liquid organic hydrogen carrier // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. No. 32. P. 16144–16152. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2020.04.081
- 71. Chen Z., Zhang M., Hua J., Yang M., Dong Y., Cheng H. Remarkable activity of Pd catalyst supported on alumina synthesized via a hydrothermal route for hydrogen release of perhydro-N-propylcarbazole // Int. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 15. P. 9718–9729. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.168
- 72. Cromwell D.K., Vasudevan P.T., Pawelec B., Fierro J.L.G. Enhanced methylcyclohexane dehydrogenation to toluene over Ir/USY catalyst // Catal. Today. 2016. V. 259. P. 119–129. https://doi. org/10.1016/j.cattod.2015.05.030
- 73. Manabe S., Yabe T., Nakano A., Nagatake S., Higo T., Ogo S., Nakai H., Sekine Y. Theoretical investigation on structural effects of Pt–Mn catalyst on activity and selectivity for methylcyclohexane dehydrogenation // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 711. P. 73–76. https://doi. org/10.1016/j.cplett.2018.09.026
- 74. Lee S., Lee J., Kim T., Han G., Lee J., Lee K., Bae J. Pt/CeO₂ catalyst synthesized by combustion method for dehydrogenation of perhydro-dibenzyltoluene as liquid organic hydrogen carrier: Effect of pore size and metal dispersion // Int. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 7. P. 5520–5529. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2020.11.038
- 75. Kwak Y., Moon S., Ahn Ch., Kim A-R., Park Y., Kim Y., Sohn H., Jeong H., Nam S.W., Yoon Ch.W., SukJo Y. Effect of the support properties in dehydrogenation of biphenyl-based eutectic mixture as liquid organic hydrogen carrier (LOHC) over Pt/Al₂O₃ catalysts // Fuel. 2021. V. 284. P. 119285. https://doi. org/10.1016/j.fuel.2020.119285
- 76. Yang X., Wu Y., Yu H., Sun M., Zheng J., Li X., Lin W., Wu Y. A YH₃ promoted palladium catalyst for reversible hydrogen storage of N-ethylcarbazole // Int. J. of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 58. P. 33657–33662. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.043
- 77. *Wang B., Yan T., Chang T., Wei J., Zhou Q., Yang S., Fang T.* Palladium supported on reduced graphene oxide as a high-performance catalyst for the dehydrogenation

604
КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ/ДЕГИДРИРОВАНИЯ ДЛЯ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА 605

of dodecahydro-N-ethylcarbazole // Carbon. 2017. V. 122. P. 9–8. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.021

- 78. Palkovits R., Artz J., Chen X. A study on the dehydrogenation of loaded liquid organic hydrogen carriers (LOHC) with heterogeneous catalysts // Chemie Ingenieur Technik. 2018. V. 90. № 9. P. 1171–1171. https://doi.org/10.1002/cite.201855087
- 79. Shi L., Zhou Y., Qi S., Smith K.J., Tan X., Yan J., Yi C. Pt Catalysts supported on H₂ and O₂ plasma-treated Al₂O₃ for hydrogenation and dehydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier pair dibenzyltoluene and perhydrodibenzyltoluene // ACS Catal. 2020. V. 10. № 18. P. 10661–10671. https://doi.org/10.1021/ acscatal.0c03091
- Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. Dehydrogenation of polycyclic naphthenes on a Pt/C catalyst for hydrogen storage in liquid organic hydrogen carriers // Fuel Processing Technology. 2018. V. 169. P. 94–100. https://doi.org10.1016/j.fuproc.2017.09.023
- Kalenchuk A.N., Bogdan V.I., Dunaev S.F., Kustov L.M. Effect of surface hydrophilization on Pt/sibunit catalytic activity in bicyclohexyl dehydrogenation in hydrogen storage application // Int. J. of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 12. P. 6191–6196. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2018.01.121
- Aakko-Saksa P.T., Vehkamaki M., Kemell M., Keskivali L., Simell P., Reinikainen M., Tapper U., Repo T. Hydrogen release from liquid organic hydrogen carriers catalysed by platinum on rutile-anatase structured titania // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 1657–1660. https://doi. org/10.1039/c9cc09715e
- Martynenko E.A., Pimerzin Al.A., Savinov A.A. Verevkin S.P., Pimerzin A.A. Hydrogen release from decalin by catalytic dehydrogenation over supported platinum catalysts // Topics in Catalysis. 2020. V. 63. P. 178–186. https://doi.org/10.1007/s11244-020-01228-9
- 84. Gong X., Jiang Z., Fang T. Enhancing selectivity and reducing cost for dehydrogenation of dodecahydro-N-ethylcarbazoleby supporting platinum on titanium dioxide // Int. J. of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. № 11. P. 6838–6847. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2019.12.203
- 85. Fei S., Han B., Li L., Mei P., Zhu T., Yang M., Cheng H. A study on the catalytic hydrogenation of N-ethylcarbazole on the mesoporous Pd/MoO₃ catalyst // Int. J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 41. P. 25942–25950. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.204
- Feng Z., Chen X., Bai X. Catalytic dehydrogenation of liquid organic hydrogen carrier dodecahydro-Nethylcarbazole over palladium catalysts supported on different supports // Environ. Sci. Pollut. Res. 2020. V. 27. P. 36172-36185. https://doi.org/10.1007/s11356-020-09698-w

- Auer F., Blaumeiser D., Bauer T., Bösmann A., Szesni N., Libuda J., Wasserscheid P. Boosting the activity of hydrogen release from liquid organic hydrogen carrier systems by sulfur-additives to Pt on alumina catalysts // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 3537–3547. https://doi. org/10.1039/C9CY00817A
- Modisha P., Bessarabov D. Stress tolerance assessment of dibenzyltoluene-based liquid organic hydrogen carriers // Sustainable Energy Fuels. 2020. V. 4. P. 4662– 4670. https://doi.org/10.1039/D0SE00625D
- Ouma C.N.M., Modisha P.M., Bessarabov D. Catalytic dehydrogenation onset of liquid organic hydrogen carrier, perhydro-dibenzyltoluene: The effect of Pd and Pt subsurface configurations // Computational Materials Science. 2020. V. 172. 109332. https://doi.org/10.1016/j. commatsci.2019.109332
- 90. Романовский Р.В., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Иванов С.Ю. Совершенствование режимов эксплуатации платиновых катализаторов дегидрирования парафинов С₉–С₁₄ на основе учета физико-химических закономерностей процесса // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 42–51.
- 91. Lokteva E.S., Lazhko A.E., Golubina E.V., Timofeev V.V., Naumkin A.V., Yagodovskaya T.V., Gaidamaka S.N., Lunin V.V. Regeneration of Pd/TiO₂ catalyst deactivated in reductive CCl₄ transformations by the treatment with supercritical CO₂, ozone in supercritical CO₂ or oxygen plasma // J. Supercrit. Fluid. 2011. V. 58. № 2. P. 263– 271. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.018
- 92. Kreuder H., Müller C., Meier J., Gerhards U., Dittmeyer R., Pfeifer P. Catalyst development for the dehydrogenation of MCH in a microstructured membrane reactor – For heat storage by a liquid organic reaction cycle // Catalysis Today. 2015. V. 242. Part A. P. 211–220. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.06.029
- 93. Amende M., Kaftan A., Bachmann P., Brehmer R., Preuster P., Koch M., Wasserscheid P., Libuda J. Regeneration of LOHC dehydrogenation catalysts: Insitu IR spectroscopy on single crystals, model catalysts, and real catalysts from UHV to near ambient pressure // Applied Surface Science. 2016. V. 360. Part B. P. 671– 683. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.045
- 94. Макарян И.А., Седов И.В., Максимов А.Л. Хранение водорода с использованием жидких органических носителей // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 12. С. 1716–1733 [Makaryan I.A., Sedov I.V., Maksimov A.L. Hydrogen storage using liquid organic carriers // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. P. 1815–1830. https://doi.org/10.1134/S1070427220120034]

УДК 579.22:579.66:547.912

К ВОПРОСУ ИДЕНТИФИКАЦИИ АДАМАНТАНОВ С11-С13 В НЕФТЯХ

© 2021 г. Г. А. Гаджиев¹, М. В. Гируц¹, Д. С. Вылекжанина¹, Е. А. Буров¹, Г. Н. Гордадзе^{1,*}

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия *E-mail: gordadze@rambler.ru

> Поступила в редакцию 1 апреля 2021 г. После доработки 9 июня 2021 г. Принята к публикации 21 июля 2021 г.

Показано, что на масс-хроматограммах с характеристическими ионами m/z 135, 149 и 163 алкиладамантанов C₁₁–C₁₃ нефтей, наряду с протоадамантанами, присутствуют моноароматические углеводороды C₁₀–C₁₂. Из фракции 150–250°С нефти морского генезиса методом препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектором были выделены моноароматические углеводороды и проанализированы методом хромато-масс-спектрометрии. Найдено, что характеристические для моно-, би- и триалкилзамещенных адамантанов ионы (m/z 135, 149 и 163) являются одновременно изотопными молекулярным ионам моноароматических углеводородов C₁₀, C₁₁ и C₁₂ с молекулярной массой 134, 148 и 162, соответственно. Таким образом выявлено, что ресурс протоадамантановых углеводородов в нефти значительно меньше, чем считалось ранее.

Ключевые слова: углеводороды алмазоподобного строения, адамантаны, протоадамантаны

DOI: 10.31857/S0028242121050038

Углеводороды (УВ) алмазоподобного строения, к числу которых относят адамантаны, диамантаны, триамантаны, тетрамантаны и более высокомолекулярные аналоги, являются наноразмерными соединениями и в настоящее время приобретают все большее значение в качестве сырья для получения ценных химических продуктов и материалов с уникальными свойствами: лекарственных препаратов, биологических меток, термостойких полимерных материалов, 1-, 2- и 3-мерных наноматериалов, высокоэнергетических топлив, смазочных материалов и присадок к ним и др. [1–5].

Вместе с тем, широкое применение адамантаноидов сдерживается крайне ограниченной сырьевой базой для их получения. Существующие методы синтеза низших адамантаноидов достаточно сложны, а высокомолекулярные адамантаны, находящиеся в нефтях, синтетическим путем пока не получены. Единственным природным источником адамантаноидов являются нефти и газоконденсаты. Однако в них, за редким исключением, адамантаноиды находятся в следовых количествах. В связи с этим в настоящее время остро встает вопрос поиска альтернативных источников и методов препаративного получения УВ алмазоподобного строения, а также эффективных методов их выделения из нефтяного сырья.

Обычно для анализа УВ ряда адамантана в нефтях, используют метод хромато-масс-спектрометрии [6-8]. Для анализа моно-, ди- и триалкиладамантанов состава С11-С13 используются их характеристические ионы m/z 135, 149 и 163, соответственно. Однако, как правило, на масс-хроматограммах с характеристическими для адамантанов ионами в нефтях морского генезиса совместно с адамантанами элюируются многочисленные дополнительные УВ, которые при изомеризации с бромистым алюминием преобразуются в адамантаны [9–17]. В связи с этим, все эти дополнительные неидентифицированные многочисленные УВ считались предшественниками адамантанов протоадамантанами – УВ конденсированного или мостикового типа строения, имеющими число углеродных атомов 10 и более, и рассматривались в качестве ресурса для получения УВ алмазоподобного строения. Это, например, трициклоундеканы

(трицикло[6,2,1,0^{2,7}]ундекан, трицикло[5,2,2,0^{2,6}]ундекан, гомоизотвистан и т.д.), трициклододеканы (пергидроаценафтен, трицикло[6,2,2,0^{2,7}]додекан и т.д.) [9–13]. Однако, как показали наши исследования, совместно с протоадамантанами на массхроматограммах присутствуют моноароматические УВ С₁₀–С₁₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была выбрана типичная нефть морского генезиса – Салымское месторождение, скв. 554, 2717–2765 м (Ю₀), из которой на ротационной ректификационной колонке Perkin Elmer с числом теоретических тарелок 80 была выделена фракция с температурой кипения $150-250^{\circ}$ С. Хроматограмма этой фракции, полученная методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), приведена на рис. 1. Содержание парафино-циклопарафиновой фракции составило 69 мас. %, моноароматических УВ – 28, а биароматических УВ – 3 мас. %.

Из фракции стандартным методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле были выделены насыщенные углеводороды, однако было установлено, что таким образом от насыщенных отделяются не все моноароматические УВ C_{10} - C_{12} . Поэтому дополнительно, с целью изучения распределения УВ на молекулярном уровне методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС), насыщенные УВ были отделены от ароматических методом ВЭЖХ на полупрепаративной колонке.

Определение группового состава фракции также осуществляли методом ВЭЖХ. Разделение проводили на приборе Waters Corporation 2414/1525 с рефрактометрическим детектором с использованием аналитической колонки 42×50 мм (при определении группового состава) и полупрепаративной колонки 4×250 мм (при выделении насыщенных и моноароматических углеводородов) с неподвижная фазой «Силосорб NH2», элюент – *н*-гексан, скорость потока элюента – 2 и 5 мл/мин, соответственно.

Анализ УВ в исходной фракции, а также фракциях парафино-циклопарафиновых и моноароматических УВ осуществляли методом ХМС на приборе Agilent 6890N/5975С при следующих условияхи: колонка HP-1MS 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021



Рис. 1. Хроматограмма ВЭЖХ фракции нефти с пределами выкипания 150–250°С. Углеводороды: 1 – парафино-циклопарафиновые, 2 – моноароматические, 3 – биароматические.

начальная температура анализа 70°С, программирование температуры со скоростью подъема температуры 4°/мин до 290°С; газ-носитель – гелий. Анализ проводили в режиме полного ионного тока с регистрацией осколочных ионов в диапазоне m/z 50–550. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3500 В, температура камеры ионизации 250°С. Идентификацию соединений проводили путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST и литературных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, на масс-хроматограммах адамантанов с характеристическими ионами *m/z* 135, 149, 163 нефтей морского генезиса присутствуют многочисленные пики неадамантановых (так называемых, протоадамантанов) и моноароматических УВ.

На рис. 2 приведены масс-хроматограммы с *m/z* 135, 149, 163 исходной фракции нефти 150–250°С, парафино-циклопарафиновой и моноароматической фракций, отделенных методом ВЭЖХ.



Рис. 2. Масс-хроматограммы с m/z 135, 149, 163: (а) – исходная фракция нефти 150–250°С; (б) – парафино-циклопарафиновые УВ; (в) –моноароматические углеводороды С₁₀ (m/z 135), С₁₁ (m/z 149) и С₁₂ (m/z 163). Цифрами обозначены адамантаны и ароматические углеводороды (см. табл. 1), пики по каждому фрагментарному иону пронумерованы заново. Не пронумерованные пики принадлежат протоадамантанам.

Нетрудно заметить, что в исходной фракции одновременно присутствуют адамантаны, протоадамантаны и ароматические УВ. Среди ароматических УВ (рис. 2в) на масс-хроматограммах с характеристическими ионами для адамантанов $C_{11}-C_{13}$ присутствуют моноароматические УВ $C_{10}-C_{12}$. Наиболее подробно были изучены структуры моноароматических УВ C_{10} . Из 21 теоретически возможного изомера удалось идентифицировать 19. В табл. 1 представлены индексы удерживания адамантанов $C_{11}-C_{13}$, протоадамантанов и моноароматических УВ $C_{10}-C_{12}$.

Очевидно, что ион с m/z 135 является изотопологом (M + 1) молекулярного ($M^{+\bullet}$ 134) в случае моноароматических УВ состава С₁₀, а ионы m/z149 и 163 являются изотопологами молекулярных ионов ($M^{+\bullet}$ 148 и 162, соответственно) моноароматических УВ состава С₁₁ и С₁₂. Известно, что интенсивность изотопных ионов для УВ меньше, чем интенсивность соответствующих фрагментарных или молекулярных ионов и увеличивается с ростом числа углеродных атомов в молекуле. Для ароматических УВ, как известно, интенсивность молекулярных ионов значительно выше, чем для насыщенных. Однако относительное содержание ароматических УВ настолько велико по сравнению с относительным содержанием адамантов, что даже небольшая интенсивность изотопологических ионов для них является сопоставимой с величиной интенсивности характеристических ионов для адамантанов.

Следует отметить, что близкую картину мы наблюдали и при идентификации триамантанов в нефтях [18]. Для триамантана молекулярный ион m/z 240 является максимальным в спектре. Этой же величине m/z соответствует и молекулярный ион h-алкана состава $C_{17}H_{36}$. Однако, известно, что интенсивность молекулярных ионов алканов минимальна и с увеличением молекулярной массы алкана она уменьшается практически до нуля. В силу

К ВОПРОСУ ИДЕНТИФИКАЦИИ АДАМАНТАНОВ

1	1 , , ,				
№ пика на масс-хромато- грамме (рис. 2)	Углеводород	Индекс удерживания	№ пика на масс- хроматограмме (рис. 2)	Углеводород	Индекс удерживания
	<i>m/z</i> 135 (моноалкилад	амантаны и а	роматичеси	кие углеводороды С ₁₀)	
1	изо-Бутилбензол	990	13	1,2-Диметил-4-этилбензол	1058
2	втор-Бутилбензол	997	14	1,3-Диметил-2-этилбензол	1064
3	м-Метилизопропилбензол	1005	15	1,2-Диметил-3-этилбензол	1069
4	<i>п</i> -Метилизопропилбензол	1007	16	1,3-Диметил-5- <i>н</i> -	1083
				пропилбензол	
5	1,3-Диметил-5-этилбензол	1018	17	1-Метиладамантан	1090
6	м-Диэтилбензол	1031	18	1,4-Диметил-2 <i>-н-</i>	1097
				пропилбензол	
7	<i>м</i> -Метил- <i>н</i> -пропилбензол	1035	19	1,2,4,5-Тетраметилбензол +	1101
				1,2,3,5-тетраметилбензол	
8	н-Бутилбензол	1038	20	1,2,3,4-Тетраметилбензол	1130
9	о-Метилизопропилбензол	1039	21	2-Метиладамантан	1149
10	<i>о</i> -+ <i>n</i> -Диэтилбензолы	1046	22	1-Этиладамантан	1218
11	о- и <i>п</i> -Метил- <i>н</i> -пропилбензолы	1056	23	2-Этиладамантан	1245
12	1,3-Диметил-4-этилбензол	1057	-	-	—
	<i>m/z</i> 149 (диалкилада	мантаны и ар	оматически	ие углеводороды С ₁₁)	
1-8	Ароматические УВ С ₁₁	1069–1107	22–25	Ароматические УВ С ₁₁	1172–1189
9	1,3-Диметиладамантан	1109	26	1,2-диметиладамантан	1193
10-19	Ароматические УВ С ₁₁	1113–1155	27, 28	Ароматические УВ С ₁₁	1196, 1213
20	1,4-Диметиладамантан, <i>цис</i>	1163	29	1-метил-3-этиладамантан	1232
21	1,4-Диметиладамантан, транс	1168	-	_	_
	<i>m/z</i> 163 (триалкилада	амантаны и ај	оматическ	ие углеводороды С ₁₂)	
1	1.3.5-Триметилаламантан	1120	12-18	Ароматические УВ С12	1209-1233
2	Протоадамантан	1145	19	1,3-диметил-5-этиладамантан	1236
3-5	Ароматические УВ С ₁₂	1156–1174	20	Ароматический УВ С ₁₂	1240
6	1,3,6-Триметиладамантан	1178	21	Протоадамантан	1243
7–9	Ароматические УВ С ₁₂	1187–1195	22, 23	Ароматические УВ С ₁₂	1246, 1252
10	1,3,4-Триметиладамантан, иис	1203	24-27	Протоадамантаны	1256-1271
11	1,3,4-Триметиладамантан, транс	1207	28–30	Ароматические УВ С ₁₂	1275–1297

Таблица 1. Углеводороды, идентифицированные во фракции 150–250°С нефти морского генезиса, элюирующие на масс-хроматограммах с *m/z* 135, 149, 163

того, что концентрация триамантанов еще меньше, чем концентрация адамантанов, даже незначительная интенсивность молекулярного иона $H-C_{17}H_{36}$ имеет величину значительно большую, чем интенсивность молекулярного иона самого триамантана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые установлено, что на масс-хроматограммах с характеристическими ионами адамантанов C_{11} – C_{13} *m/z* 135, 149 и 163 нефтей преимущественно морского генезиса, при-

сутствуют не только протоадамантановые УВ, как считалось ранее, но и моноароматические УВ $C_{10}-C_{12}$. Следовательно, можно заключить, что ресурс протоадамантановых УВ в нефти значительно меньше, чем считалось ранее.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гаджиев Гаджи Ахмедович, аспирант, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-8130-4801

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

Вылекжанина Дарья Сергеевна, студент, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-2629-9699

Буров Егор Александрович, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-0096-215X

Гордадзе Гурам Николаевич, д.г.-м.н., к.х.н., профессор, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-5300-3059

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Багрий Е.И*. Новое в химии адамантана // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 3. С. 214–218 [*Bagrii Y.I.* Advances in the chemistry of adamantane // Petrol. Chemistry. 1995. V. 35. P. 205–209]
- Mansoori G.A., George T.F., Assoufid L., Zhang G. Molecular building blocks for nanotechnology: from diamondoids to nanoscale materials and applications. New York: Springer, 2007. 438 p.
- 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 [Nekhaev A.I., Bagrii E.I.; Maksimov A.L. Petroleum nanodiamonds: New in diamondoid naphthenes // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. Р. 86–95. https://doi.org/ 10.1134/S0965544111040116]
- 4. Багрий Е.И., Маравин Г.Б. Адамантансодержащие сложные эфиры как возможные компоненты термостойких смазочных масел // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 467–472. https://doi.org/10.7868/80028242113060026 [Bagrii E.I., Maravin G.B. Adamantane-containing esters as potential components of thermostable lubricating oils // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. P. 418–422. https://doi.org/10.1134/S0965544113060029]

- Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. М.: ООО «Издательский дом Недра», 2017. 221 с.
- 6. Багрий Е.И. Адамантаны. М.: Наука, 1989. 264 с.
- Wingert W.S. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleums // Fuel. 1992. V. 1. P. 3743.
- Lin R., Wilk Z.A. Natural occurrence of tetramantane (C₂₂H₂₈), pentamantane (C₂₆H₃₂) and hexamantane (C₃₀H₃₆) in a deep petroleum reservoir // Fuel. 1995. V. 74. P. 1512–1521.
- Багрий Е.И., Санин П.И., Долгополова Т.Н. Каталитическая изомеризация трициклических пергидроароматических углеводородов в гомологи адамантана // Нефтехимия. 1969. Т. 9. № 3. С. 353–358.
- Воробьева Н.С. Арефьев О.А., Пехк Т.И., Денисов Ю.В., Петров Ал.А. Механизм и кинетика изомеризации трициклоундеканов // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 5. С. 659–666.
- 11. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Пехк Т.И., Петров Ал.А. Изомеризация трициклододеканов // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 1. С. 22–30.
- Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. Три- и тетрациклические насыщенные углеводороды нефтей состава С₁₁-С₁₃// Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 1. С. 3–6.
- Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984.
 263 с.
- Гордадзе Г.Н., Матвеева И.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В. К вопросу о происхождении адамантанов в нефти // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 1. С. 42–50 [Gordadze G.N., Matveeva I.A., Zabrodina M.N., Rusinova G.V. On the origin of adamantanes in oil // Petrol. Chemistry. 1998. V. 38. P. 38–45.]
- Гордадзе Г.Н. Геохимия углеродов каркасного строения (обзор) // Нефтехимия. 2008. № 4. С. 243–255 [Gordadze G.N. Geochemistry of cage hydrocarbons // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. Р. 241–253. https://doi. org/10.1134/S0965544108040014]
- Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
- Дидидзе А.В., Арефьев О.А., Шакарашвили Т.С., Бекаури Н.Г. Исследование насыщенных углеводородов состава С₁₁–С₁₃ нефтей грузинских месторождений // Сообщения АН ГССР. 1977. Т. 85. С. 633–636.
- Гируц М.В., Бадмаев Ч.М., Эрдниева О.Г., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Идентификация триамантанов в нефтях // Нефтехимия. 2012. Т. 52. №2. С. 83–85. https://doi.org/10.1134/ S0965544112020053 [Giruts M.V., Badmaev Ch.M., Erdnieva O.G., Stokolos O.A., Koshelev V.N., Gordadze G.N. Identification of triamantanes in crude oils // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. P. 65–67. https:// doi.org/10.1134/S0965544112020053]

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

610

УДК 553.98

АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЛИНИНГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ НЕФТЕДОБЫЧИ

© 2021 г. Е. С. Охотникова^{1,2,*}, Т. Н. Юсупова¹, Е. Е. Барская^{1,2}, Ю. М. Ганеева^{1,2}, Р. З. Мухаметшин^{2,3}

¹ Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, 420088 Татарстан, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420008 Татарстан, Россия

³ Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, 620008 Россия *E-mail: okhotnikova@iopc.ru

> Поступила в редакцию 16 марта 2021 г. После доработки 15 мая 2021 г. Принята к публикации 4 июня 2021 г.

В ходе исследования проанализированы физико-химические свойства (плотность, вязкость и содержание фракции НК-200°С) и углеводородный состав нефтей из 21 месторождения Калининградской области, сосредоточенных в Куршском нефтегазоносном районе. Анализ геохимических показателей углеводородного состава показал, что нефти месторождений, находящихся на востоке Калининградской области (прежде всего в пределах Дружбинского выступа и Горинской ступени) испытали процессы биодеградации, что проявилось в повышении значений таких показателей как плотность и вязкость.

Ключевые слова: Калининградская область, нефть, геохимические параметры, деградация

DOI: 10.31857/S002824212105005X

На сегодняшний день на территории и в экономической зоне Калининградской области открыто почти четыре десятка месторождений преимущественно с малыми запасами нефти, из них более 30 на суше и шесть на шельфе Балтийского моря (рис. 1).

Практически все залежи выявленных на территории области месторождений нефти приурочены к алевропесчаным коллекторам дейменаского надгоризонта среднего кембрия. Этот единственный продуктивный горизонт залегает на глубине 1450–2550 м и в зависимости от глубины характеризуется нормальными гидростатическими пластовыми давлениями (14.9–25.1 МПа) и температурами (44–84°С). За исключением Ладушкинского месторождения, залежь которого большей частью располагается под акваторией Калининградского залива и содержит насыщенную газом (290 м³/т) нефть «переходного состояния» плотностью 614 кг/м³, пластовые нефти месторождений Калининградской области характеризуются невысокими показателями давления насыщения нефти газом (0.58–5.43 МПа) и газосодержания (до 53.6 м³/т) (табл. 1). Согласно ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия» нефти месторождений Калининградского вала, Самбийской и Багратионовской ступеней соответствуют типу 1 (малосернистые, до 0.6 %), классу 0 (особо легкие, менее 830 кг/м³).

Выявлена взаимосвязь плотности, вязкости, содержания легких фракций и углеводородного состава нефтей Калининградской области от глубины залегания и расстояния миграции от очага генерации до залежи [2–4].

Промышленное освоение месторождений на суше началось в 1975 г. с вводом в эксплуатацию Красноборского и Западно-Красноборского месторождений. Пик годовой добычи на суше прихо-

Зона нефтегазо- накопления (тектонический элемент)	Пластовое давление, МПа	Пластовая температура, °С	Давление насыщения, МПа	Газосодержание, м ³ /т	Плотность, кг/м ³	Вязкость, мПа·с
Калининградский	21.3-25.1	63–84	1.27–5.43	11.0-53.6	744–828	0.94-3.07
вал						
Самбийская ступень	21.9-25.0	62–68	1.78-3.00	10.3-20.3	805-830	2.51-4.84
Багратионовская	21.7-24.5	53-80	1.17-3.34	4.5-22.3	753-809	1.24-3.71
ступень ^а						
Горинская ступень ^б	18.5	54	1.50	7.30	820	4.30
Дружбинский	14.9–21.8	44–56	0.58-2.06	0.5-5.4	826-876	2.65-18.64
выступ						

Таблица 1. Свойства пластовых нефтей месторождений Калининградской области

^а Без Ладушкинского месторождения.

^б Восточно-Горинское месторождение.

дился на 1983–86 гг. и составил 1.5 млн т в год [5]. В 2004 г. с пуском в эксплуатацию Кравцовского месторождения начата добыча нефти в акватории Балтийского моря. В настоящее время по основным показателям поисково-разведочных работ и разработки открытых месторождений нефти Калининградская область отнесена к «старым» регионам, находящимся на заключительной стадии освоения ресурсной базы: выработанность запасов многих месторождений на суше превышает 80–90%. Тем не менее, вот уже несколько десятилетий суммарные текущие запасы углеводородного сырья удерживаются на относительно стабильном уровне, и добыча нефти в регионе во многом компенсируется



Рис. 1. Схема тектонического и нефтегазогеологического районирования Калининградской области [1]: I – месторождение, II – границы структурных элементов I-го порядка, III – границы структурных элементов II-го порядка; месторождения: 1 – Восточно-Горинское, 2 – Ново-Искринское, 3 – Ново-Серебрянское, 4 – Сеченовское, 5 – Рязанское, 6 – Гусевская залежь (в ордовике), 7 – Дружбинское.

612

N⁰	Месторождение	ρ ₄ ²⁰ , г/см ³	$\mu(20^{\circ}C),$	ω(HK-200°C),	Содержание в отбензиненной нефти компонентов, мас. %				
1			MM /C	Mac. 70	масла	смолы	асфальтены		
1	Чеховское	0.807	5.3	30	73.0	26.8	0.7		
2	Алёшкинское	0.817	3.7	28	73.4	25.9	0.8		
3	Исаковское	0.815	4.4	28	73.9	25.4	0.7		
4	Северо-Озёрское	0.827	5.0	30	66.1	33.5	0.4		
5	Южно-Октябрьское	0.825	7.3	32	88.2	10.6	1.2		
6	Зайцевское	0.825	8.8	29	85.8	13.6	0.6		
7	Семеновское	0.822	8.3	27	80.7	17.7	1.6		
8	Западно-Ушаковское	0.844	9.4	20	64.0	34.6	1.4		
9	Ушаковское	0.842	4.9	26	68.2	31.0	0.8		
10	Славское	0.846	9.9	20	65.7	33.3	1.1		
11	Северо-Славинское	0.836	16.8	24	57.4	42.2	0.4		
12	Кравцовское	0.844	25.6	19	58.4	40.6	1.0		
13	Дейминское	0.858	11.7	12	62.6	36.0	1.2		
14	Западно-Красноборское	0.852	11.7	16	62.9	35.9	1.2		
15	Красноборское	0.853	7.8	24	64.2	34.7	1.1		
16	Северо-Красноборское	0.854	20.9	16	56.9	40.9	2.2		
17	Гаевское	0.851	25.1	12	83.2	15.2	1.6		
18	Славинское	0.850	24.2	12	59.9	38.3	1.8		
19	Восточно-Горинское	0.853	7.8	24	64.2	34.5	1.3		
20	Дружбинское	0.872	61.9	14	72.9	23.6	3.5		
21	Рязанское	0.884	68.3	12	79.8	18.8	1.4		

Таблица 2. Физико-химические свойства проб нефтей Калининградской области

новыми открытиями, а за счет реализации морских проектов даже возрастает [1, 5].

Если основные из ранее открытых месторождений на суше сосредоточены в западной части Калининградской области – в районе Калининградской структурной зоны (Калининградского вала) (рис. 1), то восточная часть территории области (Дружбинский выступ, Горинская ступень) долгое время практически не рассматривалась в числе перспективных направлений для наращивания сырьевой базы региона. Однако открытие здесь ряда месторождений, начиная с Ново-Серебрянского (1986 г.), затем Восточно-Горинского (1992 г.) и других, позволило пересмотреть взгляды на перспективы восточной части области и повысить прогнозные ресурсы нефти [1, 6]. В 2016 г. пробурена поисково-оценочная скв. 1 Рязанская (Озерский район на востоке Калининградской области) глубиной 1462 м. По результатам опробования получен промышленный приток нефти, месторождение разбурено эксплуатационными скважинами.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

В процессе промышленного освоения месторождений востока Калининградской области выявлена аномальность свойств добываемой нефти, выраженная, в первую очередь, в таких показателях как плотность и вязкость. Как показали расчеты по Дружбинскому месторождению, повышение вязкости нефти в пластовых условиях до 11.8 МПа·с привело к снижению конечной нефтеотдачи на 21%.

В данной работе проведено сравнительное исследование углеводородного состава и свойств нефти разрабатываемых месторождений Калининградской области, в том числе недавно открытого Рязанского месторождения. Установлены особенности состава и свойств нефтей на месторождениях западной и восточной частей Калининградской области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. В качестве объектов исследования выбраны нефти из 21 месторождения

Калининградской области (табл. 2), сосредоточенных в Куршском нефтегазоносном районе (рис. 1).

Данные по углеводородному составу и свойствам нефтей (табл. 2) получены в 2005 г. в лаборатории химии и геохимии нефти ИОФХ КазНЦ РАН под руководством д.х.н. Л.М. Петровой. Нефть Рязанского месторождения (образец 21, табл. 2) (скв. 7, интервал перфорации 1402–1422 м) исследована в той же лаборатории в 2020 г.

Методы исследования. Плотность (ρ_4^{20}) и вязкость (µ) нефтей, а также выход фракции до 200°С (ω (HK-200°С)) определены по ГОСТ 3900-85, 33-2016 и 2177-99, соответственно (табл. 2).

Осаждение асфальтенов из отбензиненной нефти (остатка с $T_{\text{кип}} > 200^{\circ}$ С) проводилось 40-кратным избытком *н*-гептана. Разделение деасфальтенизата на масла и смолы проводили методом жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле марки АСКГ (ГОСТ 3956-76) с последовательным элюированием смесью растворителей: *н*-гексан + четыреххлористый углерод (3:1) (элюат – масла); изопропиловый спирт + бензол (1:1) (элюат – смолы).

Углеводородный состав нефтей изучен методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием хроматографа Кристалл-2000М фирмы Хроматек с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка DB-1 длиной 15 м, внутренний диаметр 0.32 мм. Режим линейного программирования температуры от 150 до 320°С со скоростью 20°С/мин. Объем пробы – 1 мл, разведение – 1:20 в CCl₄.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Большая часть исследованных нефтей имеют значения плотности в пределах от 0.807 до 0.858 г/см³ и по ГОСТ Р 51858-2002 относятся к типам особо легкой, легкой и средней нефтей. В них содержится от 12 до 32 мас. % фракции, выкипающей до 200°С. Кинематическая вязкость изменяется в пределах от 3.7 до 25.6 мм²/с. По вязкости данные нефти являются мало- и средневязкими. Среди исследованных образцов по физико-химическим свойствам выделяются пробы Дружбинского и Рязанского месторождений, которые являются тяжелыми (значения плотности составляют 0.872 и

0.884 г/см³, соответственно) и высоковязкими (значения кинематической вязкости 61.9 и 68.3 мм²/с).

Большая часть исследованных образцов по содержанию смолисто-асфальтеновых компонентов являются высокосмолистыми (содержание смол от 11 до 36 мас. %), однако имеют низкое содержание асфальтенов (порядка 1 мас. %) (табл. 2). Повышенным содержанием асфальтенов выделяются пробы нефти Дружбинского (3.5 мас. %) и Северо-Красноборского (2.2 мас. %) месторождений.

Сравнительный анализ физико-химических свойств и состава 21 нефти (табл. 2) выявил тенденцию увеличения их плотности, вязкости, содержания асфальтенов и уменьшения выхода бензинов с запада на восток Калининградской области. Ранее [4] было высказано предположение, что такие изменения в составе и свойствах нефтей на территории Калининградской области обусловлены вторичными процессами в залежах. Там же на основании изучения закономерностей в составе и относительном распределении биомаркеров в нефтяных пробах, а также изотопного состава углерода в насыщенной и ароматических фракциях авторы пришли к мнению, что формирование нефтяных залежей в регионе осуществлялось из органического вещества сапропелевого типа нескольких очагов генерации углеводородов. Согласно имеющейся геохимической информации и с учетом геологического строения изучаемого региона предполагается, что один из очагов нефтегенерации тяготеет к западно-юго-западной, другой – к северной (Куршский прогиб) частям региона [4].

С целью дальнейшего изучения особенностей углеводородного состава нефтей Калининградской области обращено особое внимание на распределение алканов, исследованное методом ГЖХ. Установлено, что в образцах присутствуют нормальные $C_{11}-C_{33}$ и изопреноидные $C_{14}-C_{20}$ алканы. Близкие значения отношений пристана к фитану (Пр/Ф) в исследованных образцах свидетельствует об их генетической однородности [7]. Пристан преобладает над фитаном примерно в 2.5 раза (табл. 3).

Распределение нормальных и изопреноидных алканов лежит в основе геохимической классификации нефтей [8]. Для определения типа нефти обычно используют кривые молекулярно-массового распределения (ММР) алканов в зависимости от

АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕФТЕЙ

№ п/п	Месторождение	Пристан:Фитан (Пр/Ф)	Пристан/С ₁₇	Фитан/С ₁₈	k_i	<i>н</i> -(С ₁₃ -С ₁₅)/ <i>н</i> -(С ₂₅ -С ₂₇)	n/i	V	A_1	В	D	E
1	Чеховское	2.6	0.7	0.3	0.5	5.1	6.0	2.0	2.0	1.8	3.2	16.3
2	Алёшкинское	2.5	0.7	0.3	0.5	5.1	5.1	1.7	1.7	2.1	3.1	13.9
3	Исаковское	2.5	0.6	0.3	0.5	4.5	5.4	1.5	1.6	2.3	2.7	12.9
4	Северо-Озёрское	2.2	0.6	0.3	0.5	5.2	5.6	1.7	1.8	1.9	3.1	14.9
5	Южно-Октябрьское	3.1	0.6	0.3	0.5	4.5	5.9	1.5	1.6	1.9	2.7	12.9
6	Зайцевское	2.5	0.7	0.3	0.5	9.3	5.1	1.8	1.9	1.9	3.4	13.8
7	Семеновское	2.5	0.6	0.3	0.5	5.0	6.3	1.6	1.7	1.8	2.9	14.0
8	Западно-Ушаковское	2.2	0.7	0.4	0.6	4.9	5.0	1.6	1.6	1.8	3.0	13.0
9	Ушаковское	2.4	0.7	0.3	0.5	4.5	5.0	1.4	1.5	1.9	2.8	12.5
10	Славское	2.4	0.9	0.5	0.7	4.7	4.2	1.7	1.6	1.7	3.0	16.8
11	Северо-Славинское	2.1	0.8	0.4	0.7	4.3	4.3	1.4	1.5	1.7	2.8	17.8
12	Кравцовское	2.5	1.1	0.5	0.8	4.3	3.8	1.4	1.5	1.4	2.6	13.4
13	Дейминское	2.3	0.8	0.4	0.6	5.2	5.1	1.7	1.7	1.8	3.0	13.8
14	Западно-Красноборское	2.5	0.7	0.4	0.6	3.5	5.1	1.4	1.5	1.7	2.4	10.7
15	Красноборское	2.0	0.9	0.4	0.6	5.2	4.9	1.8	1.7	1.5	3.2	16.9
16	Северо-Красноборское	2.4	1.0	0.5	0.7	4.8	4.0	1.6	1.5	1.7	3.0	17.0
17	Гаевское	2.5	0.9	0.4	0.7	3.8	4.5	1.3	1.4	1.6	2.4	11.5
18	Славинское	2.6	0.9	0.4	0.7	4.8	4.1	1.5	1.5	1.9	2.9	17.1
19	Восточно-Горинское	2.7	1.2	0.5	0.9	4.1	3.6	0.9	1.1	1.1	2.6	16.5
20	Дружбинское	2.3	2.2	0.8	1.4	1.4	2.1	0.8	0.8	1.6	1.2	6.9
21	Рязанское	2.3	6.3	3.0	4.7	0.3	0.5	0.3	0.2	1.8	1.0	3.4

	~ ^	• 1					1 0			
10		i	LOMODOTOTI	VERADORO	nontioro	0007000	HADTAH	noo muuuu iv	MACTO	ACOMPANIATION OF THE PARTY OF T
1 2	о. ина.	2. 1		VIIICBU/IU	DUD/IHUDIU	CUCTABA	нсплси	пазничных	NECIU	ложиснии
			101000000000000000000000000000000000000	111100000	pognoro	•••••		passin mon		p on p on the

числа атомов в молекуле (рис. 2), а также геохимические показатели: $k_i = (i-(C_{19}-C_{20}))/(\mu-(C_{17}-C_{18}))$ и $(\mu-(C_{13}-C_{15}))/(\mu-(C_{25}-C_{27}))$ (табл. 3).

Для образцов углерода 1–19 нормальные углеводороды преобладают над изопреноидными. На рис. 2а на примере нефти Алёшкинского месторождения приведено типичное ММР алканов. Для этих образцов характерно унимодальное распределение *н*-алканов с максимумом при C_{11} – C_{12} с последующим равномерным падением. Такое распределение характерно для нефтей типа А1 подтип 3 (нефть с максимальным содержанием легких *н*-алканов) [8]. Для данных нефтей коэффициент k_i меньше 1 (0.46– 0.87), а отношение (*н*-(C_{13} – C_{15}))/(*н*-(C_{25} – C_{27})) выше 3 (3.5–9.3). Данные нефтяные образцы отнесены нами к первичным катагенно преобразованным.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

В нефтях Дружбинского и Рязанского месторождений снижено количество *н*-алканов (в области C_5-C_{16}), а содержание изопреноидных углеводородов выше нормальных: $k_i = 1.41$ и 4.73, соответственно (т.е. выше 1). Кроме того, в отличие от нефтяных образцов 1–19, в них наблюдается полимодальное распределение *н*-алканов с максимумами при C_{12} , C_{15} , $C_{20}-C_{21}$ для нефти Дружбинского месторождения и при C_{19} и $C_{25}-C_{26}$ для нефти Рязанского месторождения. По классификации А.А. Петрова [8] данные нефтяные пробы относятся к типу А2. Нефть Рязанского месторождения отличается от остальных нефтей высокими значениями отношений пристан/ C_{17} (6.3) и фитан/ C_{18} (3.0).

Известно [8–12], что пониженное содержание нормальных алканов может быть обусловлено



Рис. 2. Молекулярно-массовые распределения алканов в нефтях месторождений: (а) Алёшкинское (Калининградский вал), (б) Дружбинское, (в) Рязанское.



Рис. 3. Графическая визуализация зависимостей между геохимическими показателями исследованных нефтей.

микробиологическим окислением нефти. На начальных этапах биодеградации уменьшается концентрация низкомолекулярных *н*-алканов C₅–C₁₆, более глубокие стадии микробиального окисления приводят к существенному изменению химического состава нефти, вплоть до полного исчезновения алкановых углеводородов. В результате данного процесса происходит постепенное превращение

парафинистой нефти в нафтеновую и ее утяжеление [13, 14].

Таким образом, на основании анализа абсолютных величин геохимических показателей следует считать, что нефтяные пробы Дружбинского и Рязанского месторождений подверглись легкой стадии биодеградации (подстадия I-1, I-2).

Обращает на себя внимание мнение Г.П. Курбского, который считал [9], что использование абсолютных величин геохимических показателей (в частности, $k_i \{k_i = [i-(C_{19}-C_{20})]/(\mu-(C_{17}-C_{18}))$ и [*н*-(C₁₃-C₁₅)]/[*н*-(C₂₅-C₂₇)])} для идентификации нефтей на ранней и средней стадии биодеградации является недостаточно надежным методом, т.к. вследствие различий в биоценозе и в физико-химических условиях пласта биодеградация может затронуть углеводороды различной молекулярной массы в разной степени. Поэтому при $k_i < 2.5$ целесообразнее использовать большее число геохимических показателей, характеризующих отношение малоустойчивых к биодеградации углеводородов к более устойчивым. Им предложены следующие показатели:

$$A = \frac{H - (C_{11} - C_{14})}{H - (C_{15} - C_{18})};$$

$$A_{1} = \frac{H - (C_{12} - C_{15})}{H - (C_{16} - C_{19})};$$

$$B = \frac{i - (C_{14} - C_{18})}{i - (C_{19} - C_{20})};$$

$$D = \frac{H - (C_{12} - C_{20})}{H - (C_{21} - C_{35})};$$

$$E = \frac{H - (C_{12} - C_{26})}{H - (C_{27} - C_{35})};$$

$$n/i = \frac{H - (C_{12} - C_{35})}{i - (C_{14} - C_{20})}.$$

(табл. 3) [9]. Методика идентификации биодеградированной нефти основана на выявлении отклонений от присущих первичной (не измененной) нефти графических зависимостей между геохимическими показателями: A-B, D-E, A-E, A_1-n/i , $1/k_i-D$, $1/k_i-B$. Согласно работе [15], значения величин, укладывающиеся в 20%-ное отклонение от средней линии распределения, характеризуют геохимическую однотипность нефтяных образцов. Данные, находящиеся вне этих пределов, относятся к нефтям другого геохимического типа.

На рис. 3 представлены зависимости А-В, D-Е, A-E, A_1-n/i , $1/k_i-D$, $1/k_i -B$ для исследованных нефтей. Как можно заметить, нефть Рязанского месторождения (обр. 21) не входит в доверительный интервал на пяти из шести графиков (83 % отклонений) и согласно методике Г.П. Курбского относится к сильнобиодеградированным. Нефти Дружбинского (обр. 20) и Восточно-Горинского (обр. 19) месторождений не укладываются в доверительный интервал на трех (50% отклонений) и четырёх (66% отклонений) из шести графиков и относятся к ранне- или среднебиодеградированным соответственно. Предложенная методика Г.П. Курбского позволяет идентифицировать нефть Восточно-Горинского месторождения (обр. 19), которое также располагается на востоке Калининградской области, как биодеградированную на ранних стадиях этого процесса, хотя по показателю k, данная нефть в число биодеградированных не попадает.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что нефти месторождений Калининградской области, приуроченных к восточной части территории, подвержены процессам биодеградации – в нефтях уменьшается содержание низкомолекулярных н-алканов, меняется ее геохимический тип (от А1 до А2). Последовательное изменение химического состава нефти на средних и поздних стадиях процесса биодеградации является причиной повышения ее плотности и вязкости. Таким образом, сделанное ранее предположение, что изменения состава и свойств нефтей Калининградской области с запада на восток обусловлены различными очагами генерации углеводородов, можно дополнить усилением влияния таких вторичных процессов как биодеградация. Выявленные закономерности необходимо учитывать при прогнозе добычи и разработке технологий извлечения нефтей данного типа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Определение физико-химических свойств нефтей проведено в КФУ, исследования углеводородного состава выполнены в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Охотникова Екатерина Сергеевна, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0003-3309-3453

Ганеева Юлия Муратовна, д.х.н., ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-0940-9377

Барская Екатерина Евгеньевна, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-8476-4782

Юсупова Татьяна Николаевна, д.х.н., профессор Мухаметшин Рустам Закиевич, д.г.-м.н.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Отмас Ал.А., Пахунов А.М., Романов В.В., Григорьев Г.А. Юго-восточная часть Калининградского региона – новые открытия и перспективы нефтепоисковых работ // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2018. Т. 13. № 3. http://www.ngtp.ru/rub/6/29_2018. pdf. DOI: 10.17353/2070-5379/29_2018
- Максимов С.П., Муромцева В.А. О формировании залежей нефти в кембрийских отложениях южного борта Балтийской синеклизы // Геология нефти и газа. 1974. № 3. С. 20–27.
- Мухаметшин Р.З., Петрова Л.М., Десятков В.М., Абакумова Н.А., Фосс Т.Р. Сравнительная характеристика свойств нефти Калининградской и Южно-Калининградской зон нефтегазонакопления // Восьмая Международная конференция «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. Нефтегазоносные системы осадочных бассейнов». М.: Геос, 2005. С. 161–164.
- Zdanaviciute O., Lazauskiene J., Khoubldikov A.I., Dakhnova M.V., Zheglova T.P. The middle cambrian succession in the central baltic basin: geochemistry of oils and sandstone reservoir characteristics // J. of Petroleum Geology. 2012. V. 35. № 3. P. 237–254. https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.2012.00528
- Мухаметиин Р.3., Чегесов В.К., Арутюнов В.А. Особенности освоения месторождений с малыми запасами нефти в Калининградской области // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2006. № 8. С. 60–65.

- Десятков В.М., Мухаметшин Р.З., Фоменко Б.И. Дружбинский выступ – новая нефтегазоносная зона на юго-востоке Балтийской синеклизы // Седьмая Международная конференция «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. Актуальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа». М.: Геос, 2004. С. 161–164.
- Былинкин Г. П. Информативность генетического показателя пристан/фитан // Геология нефти и газа. 1987. № 8. С. 59–62.
- Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 266 с.
- 9. *Курбский Г.П.* Геохимия нефтей Татарии. М.: Наука, 1987. 168 с.
- Pirnic M.P., Atlas R.M., Bartha R. Hydrocarbon Metabolism by Brevibacterium erythrogenes: Normal and Branched Alkanes // J. of Bacteriology. 1974. V. 119. № 3. P. 868–878.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. The biomarker guide. Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the environment and human history. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 1621 p. https://doi. org/10.1017/CBO9780511524868
- Wartell B., Boufadel M., Rodriguez-Freire L. An effort to understand and improve the anaerobic biodegradation of petroleum hydrocarbons: A literature review // International Biodeterioration & Biodegradation. 2021. V. 157. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2020.105156
- Виноградова Т.Л., Пунанова С.А. Геохимическое закономерности изменения состава нефтей при гипергенезе // Геология нефти и газа. 2012. № 3. С.44–53.
- Пунанова С.А., Виноградова Т.Л. Критерии различия гипергенно измененных (биодеградированных) и незрелых флюидов // Доклады Академии Наук. 2014. Т. 456. № 6. С. 691–698. https://doi.org/10.7868/S0869565214180194
- Смит Х. Качественный и количественный состав нефти // Органическая геохимия. Т. З. М.: Недра, 1971. С. 5–141.

УДК 542.8

СВЯЗЬ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ ГРУПП СО СТРУКТУРНО-ГЕОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НЕФТЕЙ ЕДИНОГО ГЕНЕТИЧЕСКОГО ТИПА НА ПРИМЕРЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТУРИЯ-СЕВЕР (ПАННОНСКИЙ БАССЕЙН, СЕРБИЯ)

© 2021 г. Е. Стеванович^{1,2,*}, А. Р. Ракитин^{1,*}, К. Стоянович^{2,**}

¹ Научно-технологический центр НИС-Нафтагас, Лаборатория Upstream, Нови Сад, 21000 Сербия ² Университет в Белграде, Химический факультет, Белград, 11000 Сербия *E-mail: jelena.stevanovic@nis.eu; rakitin.ar@nis.eu **E-mail: ksenija@chem.bg.ac.rs; xenasyu@yahoo.com

> Поступила в редакцию 21 ноября 2020 г. После доработки 20 февраля 2021 г. Принята к публикации 4 июня 2021 г.

Проводилось изучение структурно-геохимических характеристик генетически сходных нефтей месторождения Турия-север, расположенного в юго-восточной части Паннонского бассейна на территории Сербии. Методами инфракрасной спектроскопии (ИК) и газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) были исследованы образцы из 56 скважин. Моделированием области ИК-спектра 2800-3000 см⁻¹ суммой функций Лоренца были выделены вклады валентных колебаний алифатических групп, на основании которых рассчитывалась степень разветвления алканов. Положение пиков поглощения групп СН₂ зависит от разветвленности алифатических цепей, смещаясь на 3-4 см⁻¹ в сторону высоких частот при переходе от минимальной к максимальной разветвленности для рассматриваемой коллекции нефтей, что связано с сопутствующим увеличением доли гош-конформаций в полиметиленовых фрагментах. Согласно данным ГЖХ, нефти месторождения Турия-север близки между собой по степени термической преобразованности, которая соответствует ранней стадии генерирования жидких углеводородов и характеризуется смешанным аквагенно-терригенным происхождением исходного органического вещества (ОВ), сформировавшегося в переходной восстановительно-слабоокислительной обстановке осадконакопления. Степень разветвления алканов показала значимую корреляцию с геохимическими параметрами, позволяя разделить образцы на две группы: нефти группы I с повышенным вкладом водорослей в исходном OB и сформировавшиеся в более восстановительных условиях по сравнению с группой II. Полученные результаты на практике демонстрируют преимущество сочетания методов ГЖХ и ИК-спектроскопии для выяснения структуры и геохимических особенностей осадочного OB.¹

Ключевые слова: месторождение Турия-север, инфракрасная спектроскопия, моделирование спектров, степень разветвления алифатических цепей, *н*-алканы, изопреноиды

DOI: 10.31857/S0028242121050051

В отличие от современных методов хроматографии, широко применяющихся в органической геохимии [1–3], инфракрасная (ИК) спектроскопия не обладает возможностью идентификации индивидуальных биомаркеров. Вместе с тем последний подход отличается, по крайней мере, одним весомым преимуществом – возможностью одновременно получать информацию о структурно-групповом составе всех компонентов органического вещества (OB) вне зависимости от их химической природы, молекулярной массы или агрегатного состояния OB. Это позволяет избежать трудоемких и не всегда совершенных процедур разделения исходного образца на групповые фракции [4], поскольку

¹ Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0028242121050051 для авторизованных пользователей.

ИК-пики поглощения алифатических, ароматических и основных функциональных групп практически не перекрываются между собой [5].

Первые примеры применения ИК-спектроскопии в органической геохимии относились к качественному анализу ОВ и описанию количественной корреляции между содержанием ОВ в осадочных породах и площадью области валентных колебаний алифатических СН_n-групп [6-10]. Значимая для своего времени работа Ганца и Калкрюта [11] открыла новое направление в классификации и оценке термической зрелости (преобразованности) керогена по типу Н/С-О/С-диаграмм Ван Кревелена на основании отношений пиков алифатических, ароматических и карбонильных групп [12–15]. При изучении ОВ в породах, как в исходном состоянии, так и после обработки кислотой для удаления неорганической части, существенную погрешность может внести пробоподготовка [8]. По мере совершенствования методов программируемого пиролиза объектом ИК-исследований стали нефти и связь их зрелости, происхождения, условий осадконакопления и степени биодеградации OB по данным хроматографии с различными спектральными коэффициентами [16-20], представляющими собой комбинации интенсивностей или площадей ИК-пиков. Наиболее часто используются коэффициенты, характеризующие разветвленность алканов, ароматичность, концентрацию нафтеновых соединений и функциональных групп с атомами кислорода и серы [20-22], однако число предложенных соотношений имеет тенденцию к увеличению. По результатам недавнего исследования нефтей Джунгарского бассейна в Китае [19] была установлена корреляция с фундаментальными геохимическими параметрами для 8 из 13 коэффициентов, определенных из ИК-спектров. Необходимо отметить, что коэффициенты, относящиеся к непредельным, ароматическим и кислородсодержащим группам в работе [19], рассчитывались из пиков малой величины с ярко выраженным наклоном базовой линии. Также, по крайней мере, половина из приведенных в работе [19] коэффициентов пропорциональны отношению содержаний метиленовых и метильных групп и представляют собой различные комбинации пиков валентных и деформационных колебаний этих фрагментов.

В российской практике мерой разветвленности алканов обычно служит отношение пиков симме-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

тричных деформационных колебаний связи С-Н метильных и метиленовых групп, поглощающих около 1380 и 1460 см⁻¹, соответственно, хотя деформационные колебания метиленовых фрагментов обнаруживают значительное перекрывание с антисимметричными деформационными колебаниями метильных групп при 1450 см⁻¹ [5, 23]. В то же время, в ИК-спектрах практически любого типа ОВ наибольшей интенсивностью обладают пики валентных колебаний метиленовой и метильной групп, расположенные в области спектра 2800-3000 см⁻¹, удаленной от полос поглощения деформационных и скелетных колебаний и с базовой линией, близкой к горизонтальной. Зенкер в ранней работе [24], посвященной алканам, спиртам, альдегидам и карбоновым кислотам нормального строения, использовал область спектра антисимметричных валентных колебаний метиленовой и метильной групп между 2875 и 3000 см⁻¹ в сочетании с методом спектральной компенсации, чтобы продемонстрировать линейную зависимость отношения коэффициентов пропускания CH₂/CH₃ от длины метиленовых фрагментов $(CH_2)_n$ при n > 5. В более позднем исследовании структуры углей [25] область спектра поглощения 2800-3000 см⁻¹ моделировалась суммой функций Гаусса и Лоренца, соответствующих пяти типам валентных колебаний: антисимметричные и симметричные групп CH₂ и СН₂, а также третичного атома углерода СН. При этом положение пиков поглощения определялось по второй производной спектра. Аналогичный подход с моделированием области валентных колебаний алифатических групп при помощи лоренцианов и гауссинанов успешно применялся и в других работах по ИК-спектроскопии углей [26-29].

Последующие исследования горючих сланцев [8, 30, 31] также основывались на отношении площадей пиков антисимметричных валентных колебаний групп CH_n, полученных с помощью теоретического моделирования. Сходный расчет разветвленности предельных УВ был применен к различным типам керогена [32] и углей [33] и продемонстрировал снижение отношения CH₂/CH₃ с увеличением зрелости OB, определяемой по отражательной способности витринита.

Данная работа направлена на расширение возможностей ИК-спектроскопии как надежного и доступного аналитического метода для изучения особенностей структуры и геохимического происхождения нефтей. В качестве объекта исследований выбрана достаточно многочисленная коллекция из 56 образцов нефти месторождения Турия-север, расположенного в юго-восточной части Паннонского бассейна на территории Сербии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химические свойства нефти и подготовка образцов

Нефти месторождения Турия-север имеют плотность 870-910 кг/м³ (15°С) и при комнатной температуре представляют собой твердые вещества или высоковязкие жидкости с кислотным числом 0.1-0.4 мг КОН/г, содержанием парафинов 5-11% (BS EN 12606-1) и асфальтенов – порядка 1% (ASTM D6560, осаждение н-гептаном). Парафины, определяемые методом дистилляции BS EN 12606-1, кристаллизуются при температуре -20°С из эфирноэтанольной смеси 1:1 и являются преимущественно *н*-алканами состава С₁₅-С₅₇, а также изоалканами, циклоалканами и ароматическими соединениями, в том числе, С₅₇₊[34]. Температура начала дистилляции турийских нефтей находится в диапазоне от 60 до 110°С, с выходом фракции до 200°С 10-20 об. %, а до 300°С - 20-30 об. %. Подобный тип нефтей характерен для юго-восточной части Паннонского бассейна [35-37].

Для исследований использовались образцы обезвоженной нефти, полученные разделением на фазы нагреванием с обратным холодильником в течение 48 ч при 60°С проб добываемой жидкости из 56 скважин месторождения Турия-север.

Инфракрасная спектроскопия

Спектры поглощения нефтей относительно воздуха были получены с помощью программного пакета OMNIC при комнатной температуре на ИК-Фурье спектрометре Thermo Nicolet 380 с DTGS детектором и приставкой HIIBO Smart Orbit Diamond и усреднением по 1024 сканам в интервале 500–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ без последующей коррекции и обработки. Консистенция и сильное поглощение образцов ограничивают запись спектров пропускания с применением жидкостных кювет и окон-подложек. Отмеченных недостатков лишен метод НПВО, обеспечивающий в нашем случае удобство измерений при хорошем отношении сигнал/шум для выбранных параметров съемки. Воспроизводимость проверялась двух- и трехкратными измерениями одного и того же образца нефти. Между измерениями поверхность кристалла тщательно очищали изопропиловым спиртом. Контроль испарения растворителя производили визуально и по отсутствию в спектре характеристических полос поглощения. На основе средних значений для трех параллельных измерений, проведенных на образцах Tus-010, Tus-088, Tus-144 и Tus-083 и охватывающих весь диапазон степени разветвления СН₂/СН₃, рассчитанное среднеквадратичное отклонение положения пиков не превышает 0.5 см⁻¹, что на порядок меньше различий, наблюдаемых между образцами.

Газо-жидкостная хроматография

ГЖХ нефтей проводили на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл 9000 с неполярной капиллярной колонкой CP-Sil 5 CB (30 м \times 0.53 мм \times 1.5 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали гелий с расходом 17.2 см³/мин. Ввод пробы непосредственно в колонку производили с помощью автосамплера. Подготовку образцов до ввода в хроматограф осуществляли разбавлением образца нефти дисульфидом углерода в соотношении 1:10. Температуру ввода пробы изменяли от 40 до 310°C со скоростью 50°С/мин; температуру термостата – от 0°С (выдержка 2 мин) до 305°С (выдержка 57 мин) со скоростью 15°С/мин. Температура детектора составляла 350°С. Идентификацию пиков выполняли в программном пакете Хроматэк Аналитик по времени удерживания стандартной смеси углеводородов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общий вид ИК-спектров

На рис. 1 представлен типичный ИК-спектр нефти месторождения Турия-север, в котором преобладают пики валентных и деформационных колебаний, а также колебаний скелетного типа метильных и метиленовых групп алифатических молекул. Отнесение наиболее интенсивных полос поглощения не представляет трудностей [5]: 2951–2954/2917–2921 см⁻¹ и 2868–2871/2849– 2852 см⁻¹ – валентные антисимметричные и сим-



Рис. 1. ИК-спектр нефти скважины Tus-111 месторождения Турия-север: (а) – полный ИК-спектр; (б) – полученная экспериментально (сплошная линия) и теоретически рассчитанная (пунктирные линии) области валентных колебаний.

метричные колебания групп CH_3/CH_2 ; 1462– 1463 см⁻¹ – симметричные деформационные колебания CH_2 ; 1456–1457 см⁻¹ и 1376–1377 см⁻¹ – антисимметричные и симметричные колебания $C-CH_3$; 740–745 и 720–729 см⁻¹ – скелетные колебания (CH_2)₃ и (CH_2)₄₊.

В отличие от других хорошо разрешенных пиков валентных колебаний групп CH₂ и CH₃, пик симметричных валентных колебаний метильной группы при 2868–2871 см⁻¹ в большинстве спектров проявляется в форме плато или плеча. Колебания связи СН третичного углерода поглощают при 2890-2900 см⁻¹ и присутствуют на спектре в виде слабо выраженного плеча с низкочастотной стороны пика поглощения антисимметричных валентных колебаний группы СН₂. Вследствие упомянутого выше перекрывания полос поглощения деформационных колебаний метильных и метиленовых фрагментов, визуальное определение положения и интенсивности соответствующих им пиков поглощения около 1460 см⁻¹ зачастую не представляется возможным. Измерение высоты пиков деформационных колебаний дополнительно осложняется заметно увеличенным по сравнению с областью валентных колебаний наклоном базовой линии. Согласно литературе, участок спектра 700-900 см⁻¹ содержит до восьми типов колебаний алифатического скелета [32], из которых в случае нефтей месторождения Турия-север наиболее интенсивным поглощением при 720-729 см⁻¹ обладают полиметиленовые фрагменты $(CH_2)_{4+}$.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

Оптическая плотность в области 3000–3100 см⁻¹ на уровне базовой линии в сочетании со значениями порядка 0.01 для пиков при 1600 и 810 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям связи C=C и внеплоскостным деформационным колебаниям связи CH ароматического кольца, соответственно, указывают на низкую концентрацию и высокую степень замещения ароматических колец в исследуемых нефтях. Также на плече пика ароматики при 1600 см⁻¹ со стороны высоких частот различимы слабые полосы поглощения около 1700 см⁻¹, предположительно соответствующие валентным колебаниям связи C=O.

Валентные колебания алифатических групп

Руководствуясь описанным выше подходом [25], область валентных колебаний алифатических групп между 2800 и 3000 см⁻¹ моделировалась суммой пяти функций Лоренца с линейной базовой линией в специально созданной программе, реализующей метод наименьших квадратов с использованием симплексного алгоритма. Положение максимумов функций Лоренца подбирали вручную с шагом 0.5 см⁻¹ путем визуального сопоставления общего вида модельного и экспериментального спектров. В нашем случае данный способ приводит к лучшим результатам по сравнению с двукратным численным дифференцированием исходного спектра, сопровождающимся значительным ростом отношения сигнал/шум. Оптимизируемыми параметрами в ходе минимизации суммы квадратичных отклонений между теоретическим расче-



Рис. 2. Положение пиков валентных колебаний в зависимости от степени разветвления CH₂/CH₃ для нефтей месторождения Турия-север: (а) антисимметричные и (б) симметричные валентные колебания метиленовой группы; (в) антисимметричные валентные колебания метиленовой группы.

том и экспериментом являлись высота и ширина пиков, а также коэффициенты линейной функции, представляющей базовую линию. Как следует из рис. 1б, наблюдается хорошее совпадение модельного и экспериментально полученного участков спектра со среднеквадратичным отклонением 0.002–0.004, что значительно ниже рекомендованного в таких случаях верхнего предела в 0.01 [38]. Успешное применение исключительно функций Лоренца для моделирования области валентных колебаний связей СН_{*n*} было также описано на примере нефтей шельфовых месторождений Норвегии [39].

Степень разветвления алифатических цепей выражали через отношение максимумов функций Лоренца (прямо пропорциональных площадям под кривыми), описывающих антисимметричные валентные колебания групп CH_2 и CH_3 , соответственно. Согласно рис. 2а, б, при увеличении соотношения CH_2/CH_3 для обеих полос поглощения метиленовой группы наблюдается сдвиг пиков в сторону низких волновых чисел, составляющий 3–4 см⁻¹ между нефтями с наиболее и наименее разветвленными алканами в своем составе, значимость которого доказана с использованием данных по тестовой статистике, приведенных в таблицах A и Б «Дополнительных материалов» к статье. При этом пик антисимметричных колебаний метильной группы на рис. 2в преимущественно располагается между 2952 и 2953 см⁻¹, не проявляя выраженной зависимости от степени разветвления.

Из ИК-спектроскопических исследований фосфолипидов клеточных мембран известно, что ва-

Таблица 1. Значения геохимических параметров по данным ГЖХ и степени разветвления алканов CH₂/CH₃, рассчитанной из ИК-спектров^а

Группа	Параметр	Pr/Ph	$Pr/H-C_{17}$	Ph/ <i>H</i> -C ₁₈	$\Sigma_{\text{Heverthile}} / \Sigma_{\text{verthile}} (\mu - C_{10} - \mu - C_{40})$	СРІ	ACL
Ι	Мин.	0.76	0.83	0.97	1.01	1.10	20.61
	Макс.	0.92	1.08	1.26	1.07	1.19	22.15
	Среднее	0.87	0.94	1.09	1.05	1.14	21.42
Π	СКО	0.03	0.06	0.08	0.01	0.02	0.31
	Мин.	0.94	0.43	0.37	1.01	1.08	20.82
	Макс.	акс. 1.39		0.84	1.06	1.17	21.93
	Среднее	Среднее 1.08		0.64	1.04	1.14	21.55
	СКО	0.12	0.07	0.12	0.01	0.02	0.23
Группа	Параметр	TAR	LHCPI	$\Sigma(\mu-C_{13} - \mu-C_{20})/\Sigma(u-C_{13} - u-C_{20})$	$\frac{\Sigma(\mu-C_{10}-\mu-C_{40})}{\Sigma(\mu-C_{13}-\mu-C_{20})}$	CH ₂ /CH ₃	, (ИК)
Ι	Мин.	0.68	1.05	1.85	4.58	2.61	[
	Макс.	1.05	1.56	2.50	6.28	3.15	5
	Среднее 0.80		1.36	2.16	5.52	2.88	
	СКО	СКО 0.09		0.14	0.38	0.13	
II	Мин.	Мин. 0.79		2.74	7.70	3.06	
	Макс.	1.09	1.08	4.44	11.65	3.88	3
	Среднее	0.99	0.94	3.34	9.25	3.46	5
	СКО	0.07	0.06	0.40	1.09	0.23	3

^a Pr/Ph – отношение пристан/фитан [45]; CPI – коэффициент избыточности нечетных *н*-алканов по отношению к четным *н*-алканам (carbon preference index), CPI = 1/2 ($\Sigma_{\text{нечетные}} h-C_{25}-h-C_{33}/\Sigma_{\text{четные}} h-C_{24}-h-C_{32} + \Sigma_{\text{нечетные}} h-C_{25}-h-C_{33}/\Sigma_{\text{четные}} h-C_{26}-h-C_{34}$) [49]; ACL – средняя длина углеводородной цепи в диапазоне $h-C_{10}-h-C_{40}$ (average chain length) [44]; TAR – отношение углеводородов терригенного и аквагенного происхождения (terrigenous/aquatic ratio), TAR = $(h-C_{27} + h-C_{29} + h-C_{31})/(h-C_{15} + h-C_{17} + h-C_{19})$ [43]; LHCPI – коэффициент избыточности коротких *н*-алканов по отношению к длинным *н*-алканам (low vs. high carbon preference index), LHCPI = $(h-C_{17}+h-C_{18}+h-C_{19})/(h-C_{27}+h-C_{28}+h-C_{29})$ [42]; CKO – стандартное квадратичное отклонение; h – алкан нормального строения, u – регулярный изопреноидный алкан; ИК – инфракрасная спектроскопия. С целью исключения влияния испарения и растворимости в воде легких углеводородов в процессе разделения на фазы скважиной жидкости, соединения легче $h-C_{10}$ не учитывались.

лентные колебания групп CH₂ чувствительны к соотношению транс- и гош-конформаций гидрофобных хвостов фосфолипидных молекул. Фазовый переход из геля в жидкокристаллическое состояние сопровождается сходным с вышеописанным сдвигом соответствующих пиков поглощения на 3-4 см⁻¹ к более высоким частотам [40]. Это обстоятельство отражает увеличение подвижности и разупорядоченности, а также появление гошконформаций в изначально полностью транс-полиметиленовых фрагментах. В свою очередь, квантово-механические расчеты предсказывают существенное снижение энергетического барьера перехода между транс- и гош-конформациями линейных алканов при замещении метильными группами [41], что согласуется с поведением метиленовых пиков в спектрах нефтей месторождения Турия-север.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

Газовая хроматография

В образцах были идентифицированы н-алканы состава С1-С40 и ациклические изопреноиды С₁₃-С₂₀. Во всех случаях н-алканы явно преобладают, что указывает на отсутствие биодеградации. Типичный вид хроматограмм нефтей месторождения Турия-север приведен на рис. 3 в виде столбцовых диаграмм распределения алканов нормального строения. Бимодальное распределение н-алканов с максимумами при C₁₃-C₁₅ и C₂₉-C₃₁ (рис. 3) указывает на смешанное аквагенно-терригенное происхождение ОВ. Данное предположение дополнительно подтверждается рассчитанными из содержания алканов значениями геохимических параметров LHCPI (коэффициент избыточности короткоцепочечных по отношению к длинноцепочечным *н*-алканам; low vs. high carbon preference



Рис. 3. Типичные распределения *н*-алканов в хроматограммах нефтей месторождения Турия-север: (а) группа I, скважина Tus-120; (б) – группа II, скважина Tus-015/1.

index) [42], TAR (отношение углеводородов терригенного и аквагенного происхождения; terrigenous/ aquatic ratio) [43] и ACL (средняя длина углеводородной цепи; average chain length) [44] в диапазонах 0.86–1.56, 0.68–1.09 и 20.61–22.15, соответственно (табл. 1).

Хорошо известно, что отношение пристана к фитану (Pr/Ph) [45] не является специфичным показателем окислительно-восстановительных условий, поскольку зависит также от происхождения и степени преобразованности ОВ [46]. Однако, учитывая принадлежность нефтей месторождения Турия-север к единому генетическому типу и сходство по степени зрелости (см. ниже), параметр Pr/Ph можно использовать в оценке окислительно-восстановительных условий обстановки осадконакопления OB. Значения Pr/Ph в пределах 0.76– 1.39 характерны для обстановки переходного типа. С данным выводом согласуется и корреляционная



Рис. 4. Диаграмма в координатах $Pr/h-C_{17}$, $Ph/h-C_{18}$ для исследованных нефтей. I – алгальное происхождение (кероген тип I), бескислородная среда; II – смешанное алгально-терригенное происхождение (кероген тип II), преимущественно бескислородная среда; III – смешанное аквагенно-терригенное происхождение (кероген тип II), среда переходного типа (пониженное содержание кислорода); IV – происхождение торфяно-угольного типа (кероген тип III); V – терригенное растительное происхождение (кероген тип III растительный), окислительные условия [47]; • – группа I; **▲** – группа II.

диаграмма в координатах Pr/*н*-C₁₇, Ph/*н*-C₁₈ [47, 48] (рис. 4), типичная для смешанного аквагенно-терригенного происхождения исходного OB (кероген тип II), осадконакопление которого протекало в меняющихся окислительно-восстановительных условиях.

Значения СРІ (индекс нечетности углеводородов; carbon preference index) [49] лежат в достаточно узком диапазоне от 1.08 до 1.19 (таблица). Поскольку параметр СРІ указывает и на преобразованость ОВ, со значениями свыше 1.2 относящимися к низкой степени зрелости, исследуемые нефти предположительно образованы на начальной стадии генерирования жидких углеводородов, отражательной соответствующей способности витринита 0.60-0.65%. Это согласуется с предварительными исследованиями возможных (потенциальных) нефтематеринских пород, характерных для рассматриваемой области Паннонского бассейна [50, 51].

Корреляция между результатами ИК-спектроскопии и ГЖХ

На рис. 5 приведена зависимость отношения суммарных концентраций *н*-алканов и регулярных изопреноидов по данным ГЖХ от степени разветвления алканов CH_2/CH_3 , рассчитанной из ИК-спектров. Нетрудно заметить, что точки на графике разделяются на две группы: группа I с отношением *н*-алканы/изопреноиды 4.58–6.28 ($CH_2/CH_3 = 2.61-3.15$) и группа II – 7.77–11.64 ($CH_2/CH_3 = 3.06-3.88$) (здесь и далее см. таблицу).

Для нефтей первой, «более разветвленной» группы среднее значение LHCPI составляет 1.35 (1.05–1.56), в то время как для второй группы, с меньшей разветвленностью алифатических цепей, LHCPI в среднем равен 0.94 (0.86–1.08). Дальнейшие различия между двумя группами в распределении *н*-алканов проявляются в средних значениях TAR и Pr/Ph: 0.80 (0.68–1.05) и 0.87 (0.76–0.92) для первой и 0.99 (0.79–1.09) и 1.08 (0.94–1.39) для второй, соответственно. Наконец, параметры Pr/*н*-C₁₇ и Ph/*н*-C₁₈ для группы I в среднем выше, чем для группы II: 0.94 и 1.09 по сравнению с 0.64 и 0.64, соответственно.

Существование указанных групп может быть обусловлено вариацией вкладов аквагенных и терригенных источников при формировании ОВ и/или степени зрелости последнего. Однако сравнительно однородные значения СРІ, а также соотношения четных к нечетным *н*-алканам и параметра ACL в исследуемых образцах прежде всего указывают на различия в исходном ОВ и условиях его осадконакопления, а не на разную степень термической преобразованности ОВ. Более высокие значения параметров Pr/н-C₁₇, Ph/н-C₁₈ и LHCPI совместно с пониженными величинами отношений Pr/Ph и ТАК для нефтей группы I по сравнению с группой II говорят об увеличенном вкладе OB аквагенного алгального происхождения, сформировавшегося в более восстановительных условиях. Восстановительные условия (повышенный уровень воды) способствовали сохранению алгального материала в исходном ОВ нефтей первой группы. Несмотря на то, что повышенные значения степени разветвления обычно указывают на низкую зрелость ОВ [32, 33, 53], причиной более высоких величин СН₂/СН₃ для группы II в условиях одинаковой с

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021



Рис. 5. Зависимость отношения *н*-алканов к регулярным изопреноидам по данным ГЖХ от степени разветвления CH₂/CH₃ (ИК) для нефтей месторождения Турия-север: • – группа I; ▲ – группа II; пунктиром обозначены линейные уравнения; *r* – коэффициент корреляции; Граничные значения *r* для доверительной вероятности (*P*) 99.9% и 99% составляют 0.14 и 0.83, соответственно [52].

нефтями первой группы степени зрелости является увеличение вклада терригенного OB, представленного длинноцепочечными *н*-алканами, источниками которых служат липиды наземных растений. Таким образом, полученные в данной работе результаты указывают на чувствительность валентных колебаний алифатических молекул к незначительным различиям в исходном OB нефтей единого генетического типа и условиям его осадконакопления.

Помимо разделения нефтей на две группы из рис. 5 очевидна значительно более слабая корреляция между рассчитанными по данным ИК-спектроскопии и ГЖХ параметрами разветвленности алифатических углеводородов для группы I (r = 0.14) по сравнению с группой II (r = 0.83). Это наблюдение согласуется с повышеннным вкладом аквагенного материала в исходном ОВ нефтей первой группы так как, в отличие от биомассы растений наземного происхождения, аквагенное ОВ обогащено метил- и диметилзамещенными алканами, основным источником которых являются цианобактерии и зеленые водоросли *Botryococcus braunii* (расы A) [46]. Поскольку отношение *н*-алканов к регулярным изопреноидам по данным ГЖХ не

включает в себя другие метилизамещенные алканы, в отличие от ИК-спектров, которые учитывают все метильные заместители, определенная спектроскопическим методом степень разветвления для нефтей первой группы изменяется в заметно более широком диапазоне. Нефти группы II сформированы из ОВ с существенным вкладом наземной растительной биомассы, осажденного в более окислительных условиях, которые способствовали деградации аквагенного ОВ. В этих нефтях метильные заместители главным образом присутствуют в изопреноидах, что повышает степень корреляции между ИК-спектроскопическим параметром СН₂/СН₃ и отношением *н*-алканов к изопреноидам, рассчитанным по результатам ГЖХ (рис. 5). Следовательно, корреляция этих двух параметров может служить мерой соотношения аквагенного и терригенного вкладов в осадочном ОВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами инфракрасной спектроскопии и газовой хроматографии были исследованы образцы нефти из 56 скважин месторождения Турия-север юго-восточной части Паннонского бассейна (Сербия). Моделирование области валентных колебаний алифатических молекул указывает на сдвиг пиков поглощения метиленовых групп на 3-4 см⁻¹ в сторону высоких частот между нефтями с наименее и наиболее разветвленными алканами. При этом положение пика антисимметричных колебаний метильных групп не подчиняется подобной зависимости, отклоняясь от среднего значения не более чем на ± 1 см⁻¹. Данное наблюдение можно объяснить увеличением доли гош-конформаций в полиметиленовых фрагментах, происходящим под влиянием метильного замешения. Рассчитанные по результатам ГЖХ геохимические параметры нефтей указывают на их смешанное аквагенно-терригенное происхождение, а также сходный генетический тип и одинаковую степень термической преобразованности, соответствующую начальной стадии генерирования жидких углеводородов. Подробное изучение распределения алканов нормального строения и ациклических изопреноидов позволило выявить некоторые различия во вкладе биомассы альгального и терригенного происхождения в исходном OB, а также в условиях его осадконакопления. Определенная по данным ИК-спектроскопии степень разветвления алканов CH₂/CH₃ продемонстрировала чувствительность к незначительным изменениям в исходном OB и условиям его осадконакопления для нефтей единого генетического типа. Кроме того, установлено, что корреляция между спектроскопическим и хроматографическим параметрами разветвленности алифатических углеводородов может служить мерой соотношения аквагенного и терригенного вкладов в осадочном OB.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стеванович Елена, магистр хим. наук, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-1812-1866

Ракитин Антон Рудольфович, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-2947-2277

Стоянович Ксения, д.х.н., профессор, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-5566-2648

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена при поддержке Министерства образования, науки и технологического развития Республики Сербия (контракт 451-03-9/2021-14/200168).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Medeiros P.M., Simoneit B.R.T. Gas chromatography coupled to mass spectrometry for analyses of organic compounds and biomarkers as tracers for geological, environmental, and forensic research // J. Sep. Sci. 2007. V. 30. № 10. P. 1516–1536. https://doi.org/10.1002/ jssc.200600399
- Arapova O.V., Chistyakov A.V., Palankoev, T.A. Bondarenko, G.N, Tsodikov M.V. Microwave-assisted lignin conversion to liquid products in the presence of iron and nickel // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 9. P. 1019–1025. https://doi.org/10.1134/S0965544120090029
- Oliveira C.R., Ferreira A.A., Oliveira C.J.F., Azevedo D.A., Santos Neto E.V., Neto F.R.A. Biomarkers in crude oil revealed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry: Depositional paleoenvironment proxies // Org. Geochem.

2012. V. 46. P. 154–164. https://doi.org/10.1016/j. orggeochem.2012.03.002

- 4. Bastow T.P., G.K. van Aarssen B., Lang D. Rapid small-scale separation of saturate, aromatic and polar components in petroleum // Org. Geochem. 2007. V. 38. № 8. P. 1235–1250. https://doi.org/10.1016/j. orggeochem.2007.03.004
- Smith B.C. Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach, First Ed. CRC Press, 1998. 304 p.
- Tissot B., Deroo G., Hood A. Geochemical study of the Uinta Basin: formation of petroleum from the Green River formation // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V. 42. № 10. P. 1469–1485. https://doi.org/10.1016/0016-7037(78)90018-2
- 7. Solomon P.R., Miknis F.P. Use of Fourier ransform infrared spectroscopy for determining oil shale properties // Fuel. 1980. V. 59. № 12. P. 893–896. https://doi. org/10.1016/0016-2361(80)90040-X
- Snyder R.W., Painter P.C., Cronauer D.C. Development of FT-i.r. procedures for the characterization of oil shale // Fuel. 1983. V. 62. № 10. P. 1205–1214. https://doi. org/10.1016/0016-2361(83)90065-0
- 9. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектрометрии в нефтяной геохимии. Недра, Ленинград, 1971. 140 с.
- Schenk H.J., Witte E.G., Müller P.J., Schwochau K. Infrared estimates of aliphatic kerogen carbon in sedimentary rocks // Org. Geochem. 1986. V. 10. № 4-6. P. 1099-1104. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80050-X
- Ganz H., Kalkreuth W. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evaluation of source rock and oil shale potentials // Fuel. 1987. V. 66, № 5. P. 708–711. https://doi. org/10.1016/0016-2361(87)90285-7
- Kister J., Guiliano M., Largeau C., Derenne S., Casadevall. E. Characterization of chemical structure, degree of maturation and oil potential of Torbanites (type I kerogens) by quantitative FT-i.r. spectroscopy // Fuel. 1990. V. 69. № 11. P. 1356–1361. https://doi. org/10.1016/0016-2361(90)90115-7
- Ganz H., Kalkreuth W. IR classification of kerogen type, thermal maturation, hydrocarbon potential and lithological characteristics // Southeast Asian Earth Sci. 1991. V. 5. № 1-4. P. 19-28. https://doi. org/10.1016/0743-9547(91)90007-K
- Ballice L., Yüksel M., Saglam M., Schulz H., Hanoglu C. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the thermogravimetrically derived pyrolysis kinetics of oil shales // Fuel. 1995. V. 74. № 11. P. 1618–1623. https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00093-K

- Dutta S., Hartkopf-Fröder C., Witte K., Brocke R., Mann U. Molecular characterization of fossil palynomorphs by transmission micro-FTIR spectroscopy: Implications for hydrocarbon source evaluation // Int. J. of Coal Geol. 2013. V. 115. P. 13–23. https://doi.org/10.1016/j. coal.2013.04.003
- Permanyer A., Douifi L., Lahcini A., Lamontagne J., Kister J. FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results // Fuel. 2002. V. 81. № 7. P. 861–866. https://doi.org/10.1016/ S0016-2361(01)00211-3
- Permanyer A., Azevedo D.A., Rebufa C., Kister J., Gonçalves F.T.T. Characterization of Brazilian oils by FTIR and SUVF spectroscopy // Geogaceta. 2005. V. 38. P. 139–141.
- Abbas Q., Dupuy N., Rebufa C., Vrielynck L., Kister J., Permanyer A. Prediction of source rock origin by chemometric analysis of Fourier transform infrared-attenuated total reflectance spectra of oil petroleum: evaluation of aliphatic and aromatic fractions by self-modeling mixture analysis // Appl. Spectrosc. 2006. V. 60. № 3. P. 304–314. https://doi. org/10.1366/000370206776342508
- Zhang J., Cao J., Xiang B., Zhou N., Ma W., Li E. Fourier-transform infrared proxies for oil Source and maturity: insights from the early Permian alkaline lacustrine system, Junggar Basin (NW China) // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 11. P. 10704–10717. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.9b02586
- Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Рябова Н.В. Типизация нефтей юры юго-востока Западной Сибири по данным ИК-спектрометрии // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 6. С. 418–425 [Pet. Chem. 2008, V. 48. P. 420-427]. https://doi.org/10.1134/ S0965544108060030
- Абдрафикова И.М., Каюкова Г.П., Петров С.М., Рамазанова А.И., Мусин Р.З., Морозов В.И. Конверсия сверхтяжелой Ашальчинской нефти в гидротермально-каталитической системе // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 2. С. 110–118 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. P. 104–111]. https://doi.org/10.1134/S0965544115020024
- 22. Коваленко Е.Ю., Голушкова Е.В., Сагаченко Т.А. Исследование состава нефтей и структуры их компонентов в процессе предварительного облагораживания нефтяного сырья металлическими порошками // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 120–127 [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. Р. 101–108]. https://doi. org/10.1134/S0965544116010047
- Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. 592 с.

- 24. Zenker W. Infrared study of methylene group absorptivities in polar straight chain aliphatic compounds // Anal. Chem. 1972. V. 44. P. 1235–1239. https://doi. org/10.1021/ac60315a027
- 25. Painter P.C., Snyder R.W., Starsinic M., Coleman M.M., Kuehn D.W., Davis A. Concerning the application of FT-IR to the study of coal: a critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs // Appl. Spectrosc. 1981. V. 35. № 5. P. 475– 485. https://doi.org/10.1366/0003702814732256
- 26. Fuller Jr. E.L., Smyrl N.R. Chemistry and structure of coals: hydrogen bonding structures evaluated by diffuse reflectance infrared spectroscopy // Appl. Spectrosc. 1990. V. 44. № 3. P. 451–461. https://doi. org/10.1366/0003702904086056
- 27. Sobkowiak M., Painter P. Determination of the aliphatic and aromatic CH contents of coals by FT-i.r.: studies of coal extracts // Fuel. 1992. V. 71. № 10. P. 1105–1125. https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90092-3
- Ibarra J.V., Moliner R., Bonet A.J. FT-i.r. investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis // Fuel. 1994. V. 73(6). P. 918–924. https://doi. org/10.1016/0016-2361(94)90287-9
- Ibarra J.V., Muñoz E., Moliner R. FTIR study of the evolution of coal structure during the coalification process // Org. Geochem. 1996. V. 24. № 6–7. P. 725– 735. https://doi.org/10.1016/0146-6380(96)00063-0
- 30. *Lin R., Ritz G.P.* Reflectance FT-IR microspectroscopy of fossil algae contained in organic-rich shales // Appl. Spectrosc. 1993. V. 47. № 3. P. 265–271. https://doi. org/10.1366/0003702934066794
- Lin R., Ritz G.P. Studying individual macerals using i.r. microspectrometry, and implications on oil versus gas/ condensate proneness and "low-rank" generation // Org. Geochem. 1993. V. 20. № 6. P. 695–706. https://doi. org/10.1016/0146-6380(93)90055-G
- 32. Lis G.P., Mastalerz, M., Schimmelmann A., Lewan M.D., Stankiewicz B.A. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance Ro in type-II kerogens from Devonian black shales // Org. Geochem. 2005. V. 36. № 11. P. 1533–1552. https://doi. org/10.1016/j.orggeochem.2005.07.001
- 33. *Yao S., Zhang K., Jiao K., Hu W.* Evolution of coal structures: FTIR analyses of experimental simulations and naturally matured coals in the Ordos Basin, China // Energy, Explor. Exploit. 2011. V. 29. № 1. P. 1–19 https://doi.org/10.1260/0144-5987.29.1.1
- 34. Lu X., Redelius P. Compositional and structural characterization of waxes isolated from bitumens // Energy Fuels. 2006. V. 20. № 2. P. 653–660. https://doi. org/10.1021/ef0503414
- 35. Šaban M., Jovančićević B.S., Saračević S., Hollerbach A., Vitorović D. Correlative geochemical study of crude oils

from southeastern and southern parts of the Pannonian Basin // Org. Geochem. 1988. V. 13. № 1–3. P. 325–333. https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90052-6

- 36. Šaban M.M., Jovančićević B.S., Glumičić T., Saračević S. Organic geochemical study of the "W" oil-gas field in the Yugoslav part of the Pannonian Basin // Org. Geochem. 1990. V. 16(1-3). P. 477–488. https://doi. org/10.1016/0146-6380(90)90063-6
- 37. *Barić G., Mesić I., Jungwirth M.* Petroleum geochemistry of the deep part of the Drava Depression, Croatia // Org. Geochem. 1998. V. 29. № 1–3. P. 571–582. https://doi. org/10.1016/S0146-6380(98)00096-5
- 38. *Maddams W.F.* The scope and limitations of curve fitting // Appl. Spectrosc. 1980. V. 34. № 3. P. 245–267. https:// doi.org/10.1366/0003702804730312
- Genov G., Nodland E., Barman Skaar B. Barth T. Comparison of biodegradation level and gas hydrate plugging potential of crude oils using FT-IR spectroscopy and multi-component analysis // Org. Geochem. 2008.
 V. 39. № 8. P. 1229–1234. https://doi.org/10.1016/j. orggeochem.2008.04.006
- 40. Mantsch H.H., McElhaney R.N. Phospholipid phase transitions in model and biological membranes as studied by infrared spectroscopy // Chem. Phys. Lipids. 1991. V. 57. № 2–3. P. 213–226. https://doi.org/10.1016/0009-3084(91)90077-O
- Wiberg K.B., Murcko M.A. Rotational barriers. 2. Energies of alkane rotamers. An examination of gauche interactions // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 24. P. 8029–8038. https://doi.org/10.1021/ja00232a012
- 42. *Littke R., Lückge A., Wilkes H.* Organic matter in neogene sediments of the Southern Canary channel, Canary Island (Sites 955 and 956). In Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 157. College Station. USA: Texas, 1998. 361–372 p.
- 43. Bourbonniere R.A., Meyers P.A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie // Limnol. Oceanogr. 1996. V. 41. № 2. P. 352–359. https://doi. org/10.4319/lo.1996.41.2.0352
- 44. *Poynter J.* Molecular stratigraphy: the recognition of paleoclimate signals in organic geochemical data. PhD Thesis. University of Bristol. 1989. 324 pp.
- Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Brassell S.C., Eglinton G. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation // Nature. 1978. V. 272. P. 216–222. https://doi.org/10.1038/272216a0
- 46. *Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M.* The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005. 680 p.
- 47. *Shanmugam G*. Significance of coniferous rain forests and related oil, Gippsland Basin, Australia // Am.

Assoc. Pet. Geol. Bull. 1985. V. 69. № 8. P. 1241– 1254. https://doi.org/10.1306/AD462BC3-16F7-11D7-8645000102C1865D

- 48. *Tissot B.P., Welte D.H.* Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978. 538 p.
- 49. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds //Geochim. Cosmochim. Acta. 1961. V. 22. № 1. P. 2–15. https:// doi.org/10.1016/0016-7037(61)90069-2
- 50. Kostić A. Thermal evolution of organic matter and petroleum generation modelling in the Pannonian Basin (Serbia). University of Belgrade, Faculty of Mining & Geology. "Planeta print", Belgrade, 2010. 150 p. (in Serbian with summary in English).

- Stojanović K., Kostić A., Mrkić S. Assessment of quality and geological evolution of possible source rocks from the Srbobran local depression – organic-geochemical approach // Tehnika. 2012. V. 63. P. 213.
- Davis J. Statistics and Data Analysis in Geology, 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002. 638 p.
- 53. Lee H., Oncel N., Liu B., Kukay A., Altincicek F., Varma R.S., Shokouhimehr M., Ostadhassan M. Structural evolution of organic matter in deep shales by spectroscopy (¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance, X-ray photoelectron spectroscopy, and Fourier transform infrared) analysis // Energy Fuels. 2020.
 V. 34. № 3. P. 2807–2815. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.9b03851

УДК 665.66.061.353, 543.421/.424

ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ НЕФТЯНЫХ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПОТОКЕ ФЛОКУЛЯНТА, ПО ДАННЫМ ИК-ФУРЬЕ МИКРОСКОПИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ

© 2021 г. А. С. Шалыгин^{1,*}, Е. С. Милованов¹, С. С. Якушкин¹, О. Н. Мартьянов¹

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия *E-mail: shas@catalysis.ru

> Поступила в редакцию 21 апреля 2021 г. После доработки 8 июля 2021 Принята к публикации 3 августа 2021 г.

С использованием ИК-микроскопа и макрокамеры спектроскопической визуализации (IMAC) с матричным детектированием исследованы асфальтенсодержащие осадки, сформированные на поверхности CaF₂-окон потоком *н*-гептана в микрожидкостном устройстве. Это первый пример инфракрасной визуализации осадков из сырой нефти *ex situ*, сформированных в динамических условиях потока флокулянта. Показано, что быстрый процесс агрегации асфальтенов в потоке *н*-гептана приводит к формированию осадка, который насыщен определенными функциональными группами, содержащими гетероатомы O–H, N–H, C=O, C–O, S=O.

Ключевые слова: ИК-Фурье микроскопия, инфракрасная визуализация, химическая визуализация, нефть, асфальтены, микрожидкостные устройства

DOI: 10.31857/S0028242121050063

Как известно, нефтяные асфальтены представляют собой алкилированные полициклические ароматические соединения, содержащие гетероатомы, включая серу, кислород, азот и некоторые металлы, такие как ванадий и никель. Асфальтены наиболее тяжелые недистиллируемые фракции сырой нефти, классифицируемые исключительно по их растворимости. Различные экспериментальные исследования подтвердили коллоидное поведение асфальтенов в органических средах [1-3]. Высокая адгезия асфальтенов на металлических поверхностях [4, 5] является серьезной проблемой при транспортировке сырой нефти по трубопроводам. Асфальтены могут выпадать в осадок и оседать, как в процессе добычи нефти в пластах, стволах скважин, так и при транспортировке в трубопроводах и в нефтеперерабатывающих установках. Кроме того, асфальтены могут приводить к плотным эмульсиям «вода в масле», препятствуя разделению газа/масла и воды [6, 7]. Асфальтены становятся нестабильными при изменении растворимости или растворяющей способности окружающей среды, давления и/или температуры во время добычи нефти и истощения пласта, состава нефти, возникающего в результате закачки растворителя для увеличения нефтеотдачи или при смешивании разнородных сортов нефти [8].

В течение последних двух десятилетий растет интерес к использованию микрофлюидных устройств для исследований характеристик асфальтенов, что выражается в создании и тестировании миниатюрных систем [9]. Каналы микрофлюидных устройств могут быть сконструированы с использованием различных материалов (стекло, металлы, различные полимеры и др.); применяется также метод покрытия внутренней поверхности канала слоем другого материала [10]. В частности, в экспериментах по изучению осаждения асфальтенов в стеклянном микрокапилляре [11, 12] их взаимодействие с поверхностью стекла рассматривалось в качестве косвенного фактора осаждения асфальтенов в порах нефтеносного резервуара. Сочетание микрофлюидных методов и оптической, флуоресцентной микроскопии демонстрирует перспективность применения микрофлюидных технологий для определения растворимости и диффузионной способности толуола, CO₂ и пропана в битуме [13–15].

Стеклянные микроустройства широко используются для визуализации многофазных систем в потоке, содержащем нефтяные компоненты. Так, Боуден с соавторами [16] разработали микрофлюидное устройство, в котором выделение асфальтенов из нефти осуществлялось непрерывно в течение нескольких секунд путем смешивания сырой нефти с н-гексаном. Зибен с соавторами [7] использовал оптические методы детектирования для изучения процессов в микрофлюидном устройстве и измерял профиль растворимости асфальтенов в смесях растворителя и хлопьевидных частиц [18]. Визуализация многофазного потока в условиях высокого давления [19] была выполнена для изучения размерных характеристик пор при извлечении остаточной нефти смешивающимися углеводородными газами в режимах нагнетания газа и одновременной подачи воды и газа (SWAG). В работах [20, 21] где использовали стеклянный многоканальный микрореактор с однородным «рисунком» и камеру высокого разрешения, было показано, что осаждение асфальтенов представляет собой многостадийный процесс, обычно контролируемый молекулярной диффузией, начинающийся после введения н-гептана, который является довольно медленным процессом по сравнению с процессом седиментации.

В дополнение к вышеупомянутым подходам, сочетающим оптическую и флуоресцентную микроскопию с применением стеклянных микрожидкостных устройств, существуют эффективные неинвазивные методы пространственной визуализации, которые могут выявить подробную информацию о химическом составе и физико-химических характеристиках пространственно-распределенных компонентов. ИК-Фурье спектроскопическая визуализация (иногда называемая «химической визуализацией») [22] и методы магнитно-резонансной томографии (MPT) [23] оказались чрезвычайно эффективными для исследований обсуждаемых процессов. МРТ обеспечивает пространственное разрешение порядка 10 мкм, что позволяет изучать системы на микроуровне и получать уникаль-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

ную информацию *in situ* о фазовой стабильности и физико-химических процессах, происходящих в реальных нефтях при различных внешних условиях на различных пространственных и временных масштабах. МРТ применяется для изучения: агрегации [24], осаждения [25] и сегрегации [26] асфальтенов; образования газовых пустот [27] и многослойных залежей парафина [24] в парафинистых нефтях; реологии тяжелых нефтей и модельных систем [26]; обратимости некоторых процессов с участием асфальтенов, зависящих от их локального окружения [24].

Более двадцати лет назад были опубликованы оригинальные работы по использованию ИК-спектроскопии, которые однозначно показали корреляцию химического состава асфальтенов с происхождением нефти [28-33]. Проф. С. Казарян [34] впервые использовал ИК-Фурье спектроскопию с матричным детектированием в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для исследования процессов агрегации асфальтенов. Инфракрасная визуализация в режиме НПВО имеет ряд важных преимуществ: является неразрушающим аналитическим методом для исследования сильно поглощающих объектов, требует минимальной пробоподготовки, обеспечивает химическую информацию с пространственным разрешением о компонентах, присутствующих в образце [35]. Недавние исследования [36-39] продемонстрировали возможность применения макро-НПВО ИК-Фурье спектроскопии для визуализации in situ и химической характеризации отложений, образующихся в сырой нефти. Метод картирования с использованием ИК-микроскопа применяется главным образом в микробиологии и фармацевтике [40, 41]. Среди небольшого количества работ по применению ИК-микроскопии для пространственной визуализации можно отметить использование ИК-микроскопа для исследования окисленных асфальтенов [42].

Ранее в работе [43] нами было впервые продемонстрировано применение ИК-визуализации *in situ* для мониторинга процесса осаждения асфальтенов, индуцированных *н*-гептаном, в поточном режиме с использованием микрофлюидных устройств, что позволило отслеживать количество и пространственное перераспределение химических компонентов в системе и отображать процесс



Рис. 1. ИК-Фурье спектрометр Vextex 70V с подключенными ИК-микроскопом HYPERION 3000 (слева) и камерой химической визуализации (IMAC) (справа).

формирования агрегатов с пространственным разрешением в несколько микрон. Химический анализ образовавшихся отложений выявил пространственную неоднородность химического состава осажденных асфальтенов, было обнаружено, что асфальтены разных типов с различным отношением CH₂/CH₃ и соответственно разной длиной алкильной цепи начинают вовлекаться в процесс осаждения последовательно, формируя анизотропию пространственного распределения в направлении потока флокулянта.

В данной работе мы впервые применили ИК-визуализацию для исследования химического состава и пространственного распределения функциональных групп в осадках, полученных из сырой нефти, формирующихся в проточных условиях – в потоке флокулянта, в качестве которого выступал *н*-гептан. В работе проведено сопоставление и анализ возможностей методов ИК-микроскопии и химической визуализации для изучения сложных многокомпонентных систем, которыми является реальные нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали сырую нефть с характеристиками: плотность 0.936 г/см³; содержание, мас. %: ароматические углеводороды 41.9; алифатические углеводороды 18.8; сера 2.2, азот 0.38; асфальтены 6.0; смолы 8.8. *н*-Гептан «для спектроскопии» приобретен в ООО «Компонент-реактив» и использован без дополнительной очистки. Осадок асфальтенов формировался на поверхности оптического окна из CaF₂ в соответствии с методикой, описанной ранее в работе [43].

Эксперименты по ИК-Фурье спектроскопической визуализации проводили с использованием спектрометра Bruker Vertex 70v (Германия), оборудованного макрокамерой (IMAC, Bruker Optics) с матричным детектором (FPA) 64 × 64 пикселя и ИК-Фурье микроскопом (HYPERION 3000). Экспериментальный комплекс в рабочем варианте представлен на рис. 1.

Макрокамера ІМАС позволяла регистрировать ИК-спектры в диапазоне от 3900 до 1000 см⁻¹ со спектральным разрешением 8 см⁻¹. Размер области, измеряемой в режиме на просвет матричным детектором составляет 2.56 мм × 2.56 мм с поперечным пространственным разрешением 40 мкм на один пиксель. Количество сканирований для получения каждого спектра, составляло 256. ИКоснащен микроскоп был детектором MCT (HgCdTe), инфракрасным объективом ×15 и камерой для получения изображений (Teledyne Lumenera Infinity). ИК-спектры регистрировали с разрешением 8 см⁻¹ при 128 сканированиях для каждой точки. Результирующий ИК-спектр каждой точки соответствовал пространственной области образца размером 40 мкм × 40 мкм. Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OPUS 8.5 (Bruker Optics, Германия). Изображения визуализации были созданы на основе зарегистрированных ИК-спектров путем присвоения цвета каждому пикселю в зависимости от интегральной оптической плотности, относящейся к конкретной спектральной полосе, с последующим построением двумерной картины распределения для всех пикселей.

Для получения осадка из нефти использовали жидкостную ИК-кювету с окнами из CaF₂ (Pike Technologies, США). Схема микрожидкостного устройства и методики осаждения осадков представлена на рис. 2. Каждое окно имеет диаметр 32 мм и толщину 3 мм. Стандартная прокладка ИК-кюветы была заменена прокладкой с выре-



Рис. 2. Схема образования отложений в проточном режиме (слева на право).

занными каналами и полостями, которая была изготовлена из политетрафторэтиленовой (ПТФЭ) пленки толщиной 100 мкм; ширина канала составляла 2.5 мм, ширина полости – 5 мм. Эксперимент по осаждению асфальтенов в потоке н-гептана проводили следующим образом: сначала полость в микрофлюидном устройстве заполняли нефтью с помощью микрошприца, после чего через систему микрокапилляров с постоянной скоростью (1 мл/ч) вводили н-гептан, что приводило к образованию отложений. Формирование осадка по всей площади кюветы происходило в течение 90 мин. Отложения, образовавшиеся на поверхности CaF₂-окон, могут быть использованы для исследования ex situ через сутки после испарения н-гептана из каналов и полости микрожидкостного устройства. Конструкция микрожидкостного устройства и методика получения осадков асфальтенов подробно описана в работе [43].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование осадка асфальтенов. В работе проведено сравнение методов химической визуализации с использованием ИК-микроскопии и матричного детектирования на двух примерах: исследование осадка асфальтенов, осажденных из раствора в бензоле в потоке *н*-гептана [43] и осажденных из нефти также потоком *н*-гептана, на поверхности окна из CaF₂.

На рис. 3 представлены фотография осадка асфальтенов (*a*) и спектроскопическая визуализация пространственного распределения различных химических функциональных групп в осадке асфальтенов (ряды *b*, *c*). Изображения были получены путем картирования интегральных интенсивностей полос ИК-спектров осадка, сформировавшегося в проточном режиме, в диапазонах 3600–3100, 3000–

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

2800, 1800–1650, 1200–1100 и 1100–980 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям связей О-Н (N-Н), С-Н, С=О, С-О и S=О в гидроксильной (амино), алифатических (СН₃/СН₂/СН), карбонильной, простой эфирной и сульфоксидной группах. Ряд *b* соответствует спектроскопическим изображениям, полученным в начале 2019 г., в то время как ряд с – спектроскопические изображения того же образца, полученные в начале 2021 г., что подразумевает время экспозиции в воздушной атмосфере около 2 лет. Как видно, повторное исследование осадка асфальтенов методами ИК-визуализации выявило изменения химического состава осадка, а именно многократное увеличение содержания гидроксильных и карбонильных групп и значительное расширение области их пространственной локализации. При сравнении изображений в рядах b и c видно, что по прошествии двух лет гидроксильные группы наблюдаются по всей поверхности осадка асфальтенов, тогда как изначально их наличие регистрировалось только в правой части изображения. Поверхностное распределение алифатических групп не изменилось, карбонильные группы наблюдаются на всей поверхности осадка после экспозиции в воздушной атмосфере. Область пространственного распределения групп С-О уменьшилась в сравнении с изображениями, полученными в начале 2019 г, можно даже сказать, что эти группы присутствуют на уровне шума, что показано ИК-микроскопией (см. ниже). Распределение групп S=O изменилось, но утверждать, что это изменение значительно, нельзя; видно, что S=О-группы присутствуют на левом крае осадка асфальтенов, но ширина и особенно интенсивность по цветовой шкале увеличились. Таким образом, метод химической визуализации позволяет эффективно исследовать изменение химического состава в нефтяных системах и пространственную



Рис. 3. Фотография осадка асфальтенов (*a*) и спектроскопическая визуализация пространственного распределения различных химических функциональных групп в осадке асфальтенов (ряды *b*, *c*). Изображения (*b*) были получены в свежих осадках в начале 2019 г.; изображения (*c*) получены в начале 2021 г.

неоднородность распределения функциональных групп в асфальтенсодержащих осадках, в том числе в процессах старения и деградации.

В отличие от матричного детектирования получение картин химической визуализации при помощи ИК-микроскопа в режиме «на пропускание» заключается в последовательном сканировании участка изображения, разбитого на несколько областей с заданным размером. Для регистрации спектра, соответствующего выделенной области образца, используется регулируемая непрозрачная



Рис. 4. Фотография осадка асфальтенов, сформированного на поверхности окна из CaF₂ с размеченной областью картирования (слева). Справа – спектроскопическая визуализация пространственного распределения различных химических функциональных групп в осадке асфальтенов.

диафрагма. При исследовании осадка асфальтенов была выделена область 520 × 200 мкм, которую разделили квадратной сеткой на 65 участков с размерами 40 × 40 мкм, что соответствует пространственному разрешению в эксперименте на IMAC. Время сканирования такой области (записи 65 спектров при 128 сканированиях) составило порядка 70 мин. На рис. 4 представлено изображение осадка с размеченной областью измерения ИК-спектров и спектроскопические изображения, которые получены путем картирования интегральной интенсивности полос ИК-спектров осадка, сформировавшегося в проточном режиме, в диапазонах 3600-3100, 3000–2800, 1800–1650, 1200–1100 и 1100–980 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям связей О-Н (N-H), С-Н, С=О, С-О и S=О в гидроксильной (амино), алифатических (СН₃/СН₂/СН), карбонильной, простой эфирной и сульфоксидной группах. Пространственное распределение CH₂, СН₃-групп четко совпадает с контурами пятна осадка асфальтена. Пространственное распределение С=О-групп имеет более широкий максимум относительно распределения СН₂-, СН₃-групп. Пространственное распределение О-Н (N-H)групп имеет максимум слева от максимума распределения СН₂-, СН₃-групп. Простых эфирных групп С-О в исследованной области обнаружить не удалось. На изображении химической визуализации (рис. 4) наблюдается единственная точка с



Рис. 5. Оптическое изображение осадка, сформированного из нефти на поверхности окна CaF₂ (размер матричного детектора 2.56 мм × 2.56 мм с поперечным пространственным разрешением 40 мкм) и спектроскопическая визуализация пространственного распределения различных химических функциональных групп осадка.

интенсивностью поглощения выше уровня шума. Пространственное распределение S=O-групп имеет более сложную форму по сравнению с другими группами. Исчезновение простых эфирных групп скорее всего связано с их окислением, в результате чего образуются кетоны, альдегиды и другие карбонильные соединения, что подтверждается появление большого количества C=O-групп (рис. 3 и 4).

В заключение к описанию сравнения методов ИК-визуализации и микроскопии на примере осадка асфальтенов можно сказать следующее. Несомненно, метод ИК-визуализации позволяет значительно быстрее сканировать образец, одновременно получая 4096 спектров с площади 2.56 мм × 2.56 мм (для режима на просвет). Производительность ИК-микроскопа, несомненно, ниже, так как при использовании одноэлементного детектора происходит последовательная регистрация каждой области образца. Вместе с этим использование ИК-микроскопа дает возможность получать спектры лучшего качества благодаря заметно более высоким характеристикам МСТ-детектора (скорость регистрации единичного спектра, отношение сигнал/шум, более широкий спектральный диапазон, высокая чувствительность, высокое спектральное разрешение) и возможности изменять размеры области регистрации спектров при помощи диафрагмы и использования сменных объективов.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

Исследование осадков из нефти. Методика получения осадков асфальтенов в потоке н-гептана с использованием микрожидкостного устройства была использована для изучения асфальтенсодержащих осадков из сырой нефти в режиме ex situ. На рис. 5 представлена фотография части осадка полученного при вытеснении нефти потоком н-гептана. На фотографии выделена область, для которой проводились эксперименты по химической визуализации. На том же рис. 5 представлены также спектроскопические изображения осадка, полученные путем картирования интегральной интенсивности полос в диапазонах 3600-3100, 3000-2800, 1800-1650, 1200–1100 и 1100–980 см⁻¹, которые соответствуют валентным колебаниям связей О-Н (N-H), С-Н, С=О, С-О и S=О. Аналогично раствору асфальтенов в бензоле в канал микрожидкостного устройства закачивали нефть и затем подавали поток н-гептана. Вероятно, из-за большей вязкости нефти при вытеснении ее н-гептаном из канала осадки формировались преимущественно вдоль стенок канала. На границе соприкосновения н-гептана и нефти образовывались пространственно неоднородные осадки в виде полос вдоль направления потока. Именно такого типа осадки образуются на начальном этапе контакта нефти с потоком н-гептана. Ближе к стенкам микроканального устройства (выше первоначально образовавшихся полос) осадки формируются в результате диффузии



Рис. 6. Фотография осадка, сформированного из нефти потоком *н*-гептана на поверхности окна CaF₂ с размеченной областью картирования (одна ячейка решетки области картирования соответствует области образца 40 мкм × 40 мкм) и спектроскопическая визуализация пространственного распределения различных химических функциональных групп осадков на размеченной области картирования.

н-гептана в нефть. Данный механизм формирования осадков был изучен нами ранее [43] при осаждении асфальтенов из раствора в бензоле. Выше линии, соответствующей стенке микрожидкостного устройства, наблюдаются пятна, которые являются остатками нефти, попавшими между прокладкой и окном из CaF₂. На изображении пространственного распределение алифатических групп видно, что максимальная интенсивность алифатических групп сосредоточена в нефти за пределами области формирования осадка. Интенсивность полос алифатических групп в осадках, сформированных потоком, выше, чем сформированных диффузией *н*-гептана.

Если рассматривать пространственное распределение групп О–Н (N–H), С–H, С=О и С–О, S=O, то можно сделать вывод о том, что наибольшая концентрация этих групп наблюдается именно в осадках, сформированных потоком *н*-гептана. Это показывает, что в потоке флокулянта из нефти в первую очередь будут выпадать осадки с высоким содержанием гетероатомных функциональных групп. Это подтверждает результаты, полученные для осаждения асфальтенов из раствора в бензоле в потоке *н*-гептана [43], и результаты осаждения асфальтенов из раствора и нефти в статических условиях [37].

Этот же образец осадков исследовали ИКмикроскопом. На рис. 6 представлена фотогра-

фия осадка с размеченной областью картирования 1200×280 мкм. Оптическая фотография осадков составлена из нескольких снимков в автоматическом режиме и имеет большее разрешение в сравнении с фотографией, сделанной в эксперименте на ІМАС (рис. 5). На снимке хорошо различимы полоска осадков, сформированных в потоке н-гептана, область диффузного осаждения и пятно остатков нефти. Спектроскопические изображения четко показывают высокое содержание функциональных групп - гидроксид-(амин-), карбонил- и сульфоксид – именно в осадке, сформированном потоком н-гептана. Использование более чувствительного, в сравнении с матричным детектором одноэлементного МСТ-детектора, позволило сделать спектроскопические изображения более четкими. Однако, даже при таком разрешении, близком к максимальному, как для метода IMAC, так и для метода картирования при помощи ИК-микроскопа, не удается зарегистрировать какие-либо неоднородности в функциональном составе в области, соответствующей асфальтенсодержащим осадкам, образованным потоком н-гептана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с использованием ИК-микроскопа и макрокамеры спектроскопической визуализации (IMAC) с матричным детектированием исследованы асфальтенсодержащие осадки, формирующи-

еся на поверхности CaF₂-окна в потоке *н*-гептана в микрожидкостном устройстве. Это первый пример инфракрасной визуализации осадков из сырой нефти, сформированных *ex situ* в динамических условиях потока флокулянта.

Показано, что формирующийся на поверхности асфальтенсодержащий осадок окисляется при экспозиции в воздушной атмосфере, приводя к изменению химического состава и пространственному перераспределению различных компонентов. В частности, исследование осадка асфальтенов методами ИК-визуализации выявило многократное увеличение содержания гидроксильных и карбонильных групп, а также значительное увеличение площади их пространственного распределения в ходе старения в воздушной атмосфере.

Изучен также процесс формирования осадков из нефти в потоке н-гептана, то есть осадков, формирующихся в кинетическом режиме на начальной стадии смешивания н-гептана с нефтью. Визуально эти осадки являются более плотными, чем осадки, сформированные в процессе диффузии н-гептана в нефть. Методом ИК-визуализации было показано, что в осадках, сформированных в динамических условиях, сконцентрированы функциональные группы О-Н (N-H), С-Н, С=О, С-О и S=О. Из этого факта можно сделать вывод, что в потоке н-гептана в первую очередь происходит осаждение асфльтенов с бо́льшим содержанием гетероатомов. Асфальтены с малым содержание гетероатомов вероятно уносятся потоком н-гептана либо осаждаются в результате медленной диффузии н-гептана в объем нефти.

Таким образом, метод химической визуализации может быть эффективно использован для исследования неоднородностей пространственного распределения соединений с различными функциональными группам, а также изменения химического состава осадков и нефтяных отложений.

Сопоставление методов построения изображений химической визуализации, а именно последовательного картирования при помощи ИК-микроскопа и матричного детектирования с использованием макрокамеры визуализации, выявило преимущество матричного детектирования для исследования осадков нефти, которое заключается в быстрой записи большого количества ИК-спектров

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

поверхности. В то же время использование МСТдетектора в ИК-микроскопе позволяет повысить характеристики записи ИК-спектров, что является актуальным для исследования высоко поглощающих объектов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шалыгин Антон Сергеевич, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-7414-4256

Милованов Егор Сергеевич, ORCID: http://orcid. org/0000-0003-1211-8711

Якушкин Станислав Сергеевич, к.ф-м.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-5107-980X

Мартьянов Олег Николаевич, д.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0001-9999-8680

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 20-79-0018) с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Forte E., Taylor S.E. Thermodynamic modelling of asphaltene precipitation and related phenomena // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 217. P. 1–12. Doi:10.1016/j.cis.2014.12.002
- Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Borisova L.S., Kozhevnikov I.V., Mart'yanov O.N. Small-angle scattering study of colloidal particles in heavy crude oils // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. P. 281–285. https://doi. org/10.1134/S0965544111040104
- 3. Larichev Y.V., Kovalenko E.Y., Mart'yanov O.N. Effect of nitrogen bases on the structure of primary asphaltene clusters and dynamics of aggregation of heavy oil fractions // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. 1195–1200. https://doi.org/10.1134/S0965544119110100
- Adams J.J. Asphaltene Adsorption, a Literature Review // Energy & Fuels. 2014. V. 28 P. 2831–2856. https://doi. org/10.1021/ef500282p
- Wang J., Buckley J.S., Creek J.L. Asphaltene deposition on metallic surfaces // J. Dispers. Sci. Technol. 2004. V. 25. P. 287–298. https://doi.org/10.1081/DIS-120037697

- Arab D., Kantzas A., Bryant S.L. Nanoparticle stabilized oil in water emulsions: A critical review // J. Pet. Sci. Eng. 2018. V. 163. P. 217–242. https://doi.org/10.1016/j. petrol.2017.12.091
- Langevin D., Argillier J.-F. Interfacial behavior of asphaltenes // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 233. P. 83–93. https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.10.005
- Thomas S. Enhanced oil recovery an overview // Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP. 2008. V. 63 P. 9–19. doi:10.2516/ogst:2007060
- Mozaffari S., Ghasemi H., Tchoukov P., Czarnecki J., Nazemifard N. Lab-on-a-chip systems in asphaltene characterization: a review of recent advances // Energy & Fuels. 2021. V. 35. P. 9080–9101. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.1c00717
- de Haas T.W., Fadaei H., Sinton D. Laminated thin-film Teflon chips for petrochemical applications // Lab. Chip. 2012. V. 12. P. 4236. https://doi.org/10.1039/c2lc40932a
- Zhuang Y., Goharzadeh A., Lin Y.J., Yap Y.F., Chai J.C., Mathew N., Vargas F., Biswal S.L. Three dimensional measurements of asphaltene deposition in a transparent micro-channel // J. Pet. Sci. Eng. 2016. V. 145. P. 77–82. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.03.017
- Li X., Guo Y., Sun Q., Lan W., Liu A., Guo X., Experimental study for the impacts of flow rate and concentration of asphaltene precipitant on dynamic asphaltene deposition in microcapillary medium // J. Pet. Sci. Eng. 2018. V. 162. P. 333–340. https://doi. org/10.1016/j.petrol.2017.12.031
- Fadaei H., Shaw J.M., Sinton D. Bitumen-toluene mutual diffusion coefficients using microfluidics // Energy & Fuels. 2013. V. 27. P. 2042–2048. https://doi. org/10.1021/ef400027t
- Fadaei H., Scarff B., Sinton D., Rapid microfluidicsbased measurement of co₂ diffusivity in bitumen // Energy & Fuels. 2011. V. 25. P. 4829–4835. https://doi. org/10.1021/ef2009265
- Hasham A.A., Abedini A., Jatukaran A., Persad A., Sinton D. Visualization of fracturing fluid dynamics in a nanofluidic chip // J. Pet. Sci. Eng. 2018. V. 165. P. 181–186. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.02.017
- Bowden S.A., Wilson R., Parnell J., Cooper J.M., Determination of the asphaltene and carboxylic acid content of a heavy oil using a microfluidic device // Lab. Chip 2009. V. 9. P. 828–832. https://doi.org/10.1039/ B814495H
- Schneider M.H., Sieben V.J., Kharrat A.M., Mostowfi F. Measurement of asphaltenes using optical spectroscopy on a microfluidic platform // Anal. Chem. 2013. V. 85. P. 5153–5160. https://doi.org/10.1021/ac400495x
- Sieben V.J., Tharanivasan A.K., Andersen S.I., Mostowfi F. Microfluidic approach for evaluating the solubility of crude oil asphaltenes // Energy & Fuels. 2016.

V. 30. P. 1933–1946. https://doi.org/10.1021/acs. energyfuels.5b02216

- Sohrabi M., Danesh A., Jamiolahmady M. Visualisation of residual oil recovery by near-miscible gas and SWAG injection using high-pressure micromodels // Transp. Porous Media. 2008. V. 74. P. 239–257. https://doi. org/10.1007/s11242-007-9193-5
- Doryani H., Malayeri M.R., Riazi M. Visualization of asphaltene precipitation and deposition in a uniformly patterned glass micromodel // Fuel. 2016. V. 182. P. 613–622. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.004
- Lin Y.-J., He P., Tavakkoli M., Mathew N.T., Fatt Y.Y., Chai J.C., Goharzadeh A., Vargas F.M., Biswal S.L. Examining asphaltene solubility on deposition in model porous media // Langmuir. 2016. V. 32. P. 8729–8734. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02376
- 22. Andanson J.-M., Chan K.L.A., Kazarian S.G. Highthroughput spectroscopic imaging applied to permeation through the skin // Appl. Spectrosc. 2009. V. 63. P. 512– 517. doi:10.1366/000370209788347011
- Martyanov O.N., Larichev Y.V., Morozov E.V., Trukhan S.N., Kazarian S.G. The stability and evolution of oil systems studied via advanced methods in situ // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. P. 999–1023. https://doi. org/10.1070/RCR4742
- Morozov E.V., Martyanov O.N. Probing flocculantinduced asphaltene precipitation via NMR imaging: from model toluene-asphaltene systems to natural crude oils // Appl. Magn. Reson. 2016. V. 47. P. 223–235. https://doi. org/10.1007/s00723-015-0741-9
- Miknis F.P., Pauli A.T., Michon L.C., Netzel D.A. NMR imaging studies of asphaltene precipitation in asphalts // Fuel. 1998. V. 77. P. 399–405. https://doi.org/10.1016/ S0016-2361(98)80030-6
- 26. Fisher D.B., Espidel J., Huerta M., Randall L., Goldman J. Use of magnetic resonance imaging as a tool for the study of foamy oil behavior for an extra-heavy crude oil. T 2 /viscosity correlation with respect to pressure // Transp. Porous Media. 1999. V. 35. P. 189–204. https:// doi.org/10.1023/A:1006578105518
- Chala G.T., Sulaiman S.A., Japper-Jaafar A., Kamil Wan Abdullah W.A., Mior Mokhtar M.M. Gas void formation in statically cooled waxy crude oil // Int. J. Therm. Sci. 2014. V. 86. P. 41–47. https://doi.org/10.1016/j. ijthermalsci.2014.06.034
- Christy A.A., Dahl B., Kvalheim O.M. Structural features of resins, asphaltenes and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy // Fuel. 1989. V. 68. P. 430–435. https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90263-9
- 29. Speight J.G. Application of spectroscopic techniques to the structural analysis of petroleum // Appl. Spectrosc. Rev. 1994. V. 29. P. 269–307. https://doi. org/10.1080/05704929408000561
- Calemma V., Iwanski P., Nali M., Scotti R., Montanari L. Structural characterization of asphaltenes of different origins // Energy & Fuels. 1995. V. 9. P. 225–230. https:// doi.org/10.1021/ef00050a004
- Coelho R.R., Hovell I., Moreno E.L., de Souza A.L., Rajagopal K. Characterization of functional groups of asphaltenes in vacuum residues using molecular modelling and FTIR techniques // Pet. Sci. Technol. 2007. V. 25. P. 41–54. https://doi. org/10.1080/10916460601054198
- Chibiryaev A.M., Kozhevnikov I.V., Shalygin A.S, Martyanov O.N. Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical alcohols studied via ftir and nmr techniques // Energy & Fuels. 2018. V. 32. P. 2117– 2127. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01630
- 33. Fossen M., Kallevik H., Knudsen K.D., Sjöblom J. Asphaltenes precipitated by a two-step precipitation procedure. 2. Physical and chemical characteristics // Energy & Fuels. 2011. V. 25. P. 3552–3567. https://doi. org/10.1021/ef200373v
- 34. Tay F.H., Kazarian S.G. Study of petroleum heatexchanger deposits with ATR-FTIR spectroscopic imaging // Energy & Fuels. 2009. V. 23. P. 4059–4067. https://doi.org/10.1021/ef900304v
- Kazarian S.G., Chan K.L.A., Micro- and macroattenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopic imaging // Appl. Spectrosc. 2010. V. 64. P. 135A-152A. https://doi. org/10.1366/000370210791211673
- Chew J., Joshi H.M., Kazarian S.G., Millan-Agorio M., Tay F.H., Venditti S. Deposit characterization and measurements // Crude Oil Fouling, Elsevier, 2015. P. 95–178. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801256-7.00004-X

- Gabrienko A.A., Lai C.H., Kazarian S.G. In Situ chemical imaging of asphaltene precipitation from crude oil induced by *n*-heptane // Energy & Fuels. 2014. V. 28. P. 964–971. https://doi.org/10.1021/ef402255c
- Gabrienko A.A., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Correlation between asphaltene stability in n-heptane and crude oil composition revealed with in situ chemical imaging // Adsorpt. Sci. Technol. 2014. V. 32. P. 243–255. https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.4.243
- Gabrienko A.A., Morozov E.V., Subramani V., Martyanov O.N., Kazarian S.G. Chemical visualization of asphaltenes aggregation processes studied in situ with ATR-FTIR spectroscopic imaging and NMR imaging // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 2646–2660. https:// doi.org/10.1021/jp511891f
- Bunaciu A., Fleschin S., Aboul-Enein H. Infrared microspectroscopy applications – review // Curr. Anal. Chem. 2013. V. 10. P. 132–139. https://doi. org/10.2174/1573411011410010011
- Sabbatini S., Conti C., Orilisi G., Giorgini E. Infrared spectroscopy as a new tool for studying single living cells: Is there a niche? // Biomed. Spectrosc. Imaging. 2017. V. 6. P. 85–99. https://doi.org/10.3233/BSI-170171
- 42. *Ignatenko V.Y., Kostina Y.V., Antonov S.V., Ilyin S.O.* Oxidative functionalization of asphaltenes from heavy crude oil // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 1835– 1840. https://doi.org/10.1134/S1070427218110149
- Shalygin A.S., Kozhevnikov I.V., Kazarian S.G., Martyanov O.N. Spectroscopic imaging of deposition of asphaltenes from crude oil under flow // J. Pet. Sci. Eng. 2019. V. 181. P. 106205 https://doi.org/10.1016/j. petrol.2019.106205

УДК 538.955+675.043.42+665.63

РЕГУЛИРОВАНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ АСФАЛЬТЕНОВ В ЛЕГКОЙ/ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2021 г. Majid Razipour¹, Mohammad Samipour Giri^{1,*}, Nasrollah Majidian¹

¹Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, 1651153311 Iran *E-mail: m samipoor@iau-tnb.ac.ir

> Поступила в редакцию 20 августа 2020 г. После доработки 26 октября 2020 г. Принята к публикации 21 июля 2021 г.

В работе исследованы три вида поверхностно-активных веществ (ПАВ) – линейная додецилбензолсульфоновая кислота (L-DBSA), додецилрезорцин (DR) и нонилфенол (NP) – на предмет их способности замедлять начало осаждения асфальтенов в образцах тяжелой ("S") и легкой ("D") нефтей, добываемых в южных месторождениях Ирана, а также возможности повышения стабильности коллоидов асфальтенов. Приведено объяснение задействованных механизмов добавления ПАВ в сырую нефть. Показано, что для образца тяжелой нефти "S" стабильность сырой нефти и количество отложений при начале осаждения асфальтенов выше всего при использовании линейной додецилбензолсульфоновой кислоты, меньше – при использовании додецилрезорцина, наименьшие показатели – при использовании нонилфенола. Для образца легкой нефти "D" стабильность сырой нефти и количество отложений при начале осаждения асфальтенов выше всего при использовании линейной додецилбензолсульфоновой кислоты, меньше – при использовании додецилрезорцина, наименьшие показатели – при использовании нонилфенола. Для образца легкой нефти "D" стабильность сырой нефти и количество отложений при начале осаждения асфальтенов выше всего при использовании и пинейной додецилбензолсульфоновой кислоты. Кроме того выяснено, что значения межфазного натяжения для легкой и тяжелой нефтей аналогичны, а более быстрое начало выпадения асфальтенов из легкой нефти возникает из-за нестабильной природы нефти.

Ключевые слова: асфальтены, поверхностно-активные вещества, осаждение, межфазное натяжение, начало выпадения асфальтенов

DOI: 10.31857/S0028242121050075

Асфальтены – самые тяжелые компоненты сырой нефти. В их состав входят такие элементы, как углерод, водород, кислород, сера, азот, никель, ванадий и железо [1]. При нормальных условиях асфальтены находятся в термодинамическом равновесии с другими молекулами, содержащимися в сырой нефти. Они могут осаждаться при изменении давления, температуры или состава и, тем самым, затруднять прохождение потока при добыче нефти из нефтяных коллекторов [2, 3]. Асфальтены растворяются в толуоле и осаждаются при добавлении алканов.

Точка выпадения асфальтенов определяется по началу осаждения асфальтенов при добавлении в сырую нефть парафиновых углеводородов [4, 5]. Начало осаждения сопровождается внезапным изменением межфазного поверхностного натяжения системы вода–нефть [6]. Последнее определяется как сила, возникающая между двумя несмешиваемыми жидкими фазами [7, 8] и измеряется с помощью экспериментов с висящей каплей [9].

ПАВ представляют собой смачивающие вещества, которые адсорбируются на поверхности раздела вода-нефть и снижают межфазное натяжение между двумя жидкостями [10–12]. Они имеют амфифильную природу, т.к. содержат в молекуле гидрофильные и гидрофобные части. Поэтому их используют в качестве стабилизирующих агентов сырой нефти для подавления агрегации асфальтенов и/или растворения асфальтеновых агрегатов.

Таблица 1. Тестовый SARA-анализ образцов тяжелой и легкой нефтей

Фракция	Образец тяжелой нефти "S", мас. %	Образец легкой нефти "D", мас. %
Насыщенные	48.21	74.81
углеводороды		
Ароматические	28.54	21.59
соединения		
Смолистые вещества	14.22	2.63
Асфальтены	9.03	0.97

В работе [13] исследовано влияние выбранных ПАВ на осаждение асфальтенов. Кроме того, результаты работы [14] по воздействию смол и додецилбензолсульфоновой кислоты на асфальтеновые осадки выявили сложные взаимодействия между частицами в сырой нефти. В [15] изучено влияние химических веществ на подавление осаждения асфальтенов в образцах бразильской сырой нефти.

В нашей более ранней работе [16] изучено поведение межфазного натяжения в результате добавления ПАВ к образцу иранской сырой нефти; результат показал, что линейная додецилбензолсульфоновая кислота является наиболее эффективным агентом для повышения стабильности нефти против осаждения асфальтенов. Кроме того, были приведены характеристики нонилфенола при различных концентрациях, а также подтверждена надежность результатов, полученных ранее для линейной додецилбензолсульфоновой кислоты в качестве выбранного реагента.

В данной работе предпринимается попытка получения недостающих данных исследования по эффективности ПАВ в легкой нефти, связанных с их сложным строением. Поэтому проводится сравнительное исследование и анализ ПАВ, включая нонилфенол, додецилрезорцин и линейную додецилбензолсульфоновую кислоту, для легких и тяжелых сырых нефтей.

В данной работе были определены величины межфазного поверхностного натяжения для систем вода-нефть и проанализированы результаты с целью оценки различных ПАВ и определения наиболее эффективной формулы при оптимальной концентрации для ингибирования осаждения асфальтенов в образцах иранских тяжелой и легкой нефтей. Таблица 2. Углеродный состав образцов тяжелых и легких нефтей

	Образец		Образец	
Vounoueur	тяжелой	Konnoueur	легкой	
Компонент	нефти "S",	ROMITOHEHT	нефти "D",	
	мас. %		мас. %	
CO ₂	0.00	CO ₂	2.3	
C ₁	0.00	C ₁	50.8	
C ₂	0.23	C ₂	8.8	
C ₃	1.47	C ₃	5.7	
<i>изо-</i> С ₄	0.53	C ₄	4.0	
н-С4	1.12	C ₅	3.0	
<i>изо-</i> С ₅	0.47	C ₆	2.2	
<i>н</i> -С ₅	0.38	C ₇	2.3	
C_6	6.55	C ₈₊	6.4	
C ₇	4.16	C ₁₁₊	14.2	
C_8	6.58	N ₂	0.1	
C ₉	5.45	H ₂ S	0.2	
C ₁₀	6.13	-	_	
C ₁₁	8.18	-	_	
C ₁₂₊	58.75	_	_	

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Подготовка образцов нефтей. Данные SARAанализа (метод изучения нефти, основанный на разделении нефти на предельные углеводороды, ароматические соединения, смолистые вещества и асфальтены), состав и физические свойства тяжелых ("S") и легких ("D") образцов нефтей иранских нефтяных месторождений приведены в табл. 1–3.

Для получения синтетической модели жидкости и проведения первой серии испытаний при различных объемных соотношениях смешивали толуол и *н*-гептан с последующим добавлением 9.03 мас. % асфальтенов, извлеченных по стандарту ASTM D3279 из нефти "S". В дальнейшем проводили эксперименты с использованием реальных образцов нефтей.

Поверхностно-активные вещества. Анионные ПАВ являются оптимальными ингибиторами для осаждения асфальтенов [15, 17, 18]. Как указано ниже, в данной работе были выбраны, смоделированы и приготовлены три ПАВ, исходя из свойств нефти:

1. DR (додецилрезорцинол);

2. L-DBSA (линейная додецилбензолсульфоновая кислота);

3. NP (нонилфенол).

Ед. изм.	Образец тяжелой нефти "S"	Образец легкой нефти "D"
г/гмоль	340.7	69.66
Стандартный	98	1382
кубический фут/баррель		
(psi) ⁻¹	6.1E-6	12.51E-6
Сантипуаз (СР), сП	21.44	0.33
API	18.2	35.7
60/60°F	0.945	0.846
	Ед. изм. г/гмоль Стандартный кубический фут/баррель (psi) ⁻¹ Сантипуаз (СР), сП АРІ 60/60°F	Ед. изм.Образец тяжелой нефти "S"г/гмоль340.7Стандартный98кубический фут/баррель (psi) ⁻¹ 6.1E-6Сантипуаз (СР), сП21.44АРІ18.260/60°F0.945

Таблица З. (Свойства	образцов	тяжелой	"S"	и легкой	"D"	нефтей
--------------	----------	----------	---------	-----	----------	-----	--------

Таблица 4. Химическая структура и свойства выбранных ПАВ

ПАВ	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Химическая структура
Додецилрезорцин (DR)	278	0.943	-HO OH-
Линейная додецил- бензолсульфоновая кислота (L-DBSA)	322	1.06	$O = S$ $O'' OH^-$
Нонилфенол (NP)	221	0.953	H_3C CH_3 CH_3 CH_3

В табл. 4 показана химическая структура и свойства вышеуказанных ПАВ.

Экспериментальный метод. Метод висящей капли применяется для измерения межфазного натяжения систем деионизированная вода-синтетическая нефть и деионизированная вода-образцы дегазированной нефти с учетом воздействия ПАВ.

Для определения межфазного натяжения по результатам эксперимента с висящей каплей используются два параметра, связанные с каплей: экваториальный диаметр (D) и диаметр (d) на расстоянии D от верхней части капли. Капли нефти, погруженные в воду для измерений межфазного натяжения методом эксперимента с висящей каплей, и связанные с ними параметры показаны на рис. 1.

Данные, полученные в результате экспериментов с висящей каплей, используются в следующем уравнении для вычисления межфазного натяжения [9]:

$$y = A\rho g D^2 / H, \tag{1}$$



Рис. 1. Висящая капля [9].

где *у* обозначает межфазное натяжение, $A\rho$ – разность плотностей, *g* – ускорение свободного падения, *D* – экваториальный диаметр, *H* – параметр, зависящий от формы капли, выражается через "коэффициент формы" капли *S* = *d*/*D*.

Значения 1/*Н* определяются следующей зависимостью:

$$1/H = B_4/S^A + B_3S^3 - B_2S^2 + B_1S - B_0,$$
(2)

где B_0 , B_1 , B_2 , B_3 , B_4 и A – эмпирические константы для определенного диапазона S, приведенные в табл. 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты – синтетическая нефть. Первую серию экспериментов проводили с использованием синтетической нефти: для этого порции осадителя *н*-С₇ добавили в смесь толуола с 9.03 мас. % асфальтенов и воды. Начали проводить измерения с 10-ти мл такой смеси и продолжили с образцами при более высоком объемном соотношении *н*-С₇ (рис. 2, опыт 1).

Согласно результатам, показанным на рис. 2, резкое изменение значений межфазного натяжения



Рис. 2. Измерение межфазного натяжения для синтетической нефти [16]. (*1*) опыт 1; (*2*) опыт 2.

наблюдается при 20 об. % h-C₇. Кроме того, считается, что начало осаждения асфальтенов происходит при объеме h-C₇ от 20 до 40%. Следует отметить, что межфазное натяжение между толуолом и водой однообразно увеличивается при добавлении большего количества h-C₇. В то же время измерение межфазного натяжения для воды и синтетической нефти с h-гептаном показывает неоднородные изменения, связанные с осаждением асфальтенов. h-C₇ вызывает осаждение асфальтенов в тех случаях, когда точка начала выпадения асфальтенов приходится на колебания межфазного натяжения.

Повторение измерений в диапазоне 20–40 об. % при 25, 27 и 35 мас. % h-C₇ показано на рис. 2, опыт 2. Результаты указывают, что точка 25 об. % h-C₇ с межфазным натяжением 27.352 мH/м является началом осаждения асфальтенов.

Анализ механизма межфазного натяжения. Измеряли натяжение для границы фаз образцов нефти "S" и "D" с деионизированной водой с добавлением h-C₇ в качестве осаждающего агента (рис. 3).

Свойства и поведение поверхности. Поверхностные свойства асфальтенов, описанные ниже,

Диапазон <i>S</i>	A	B_0	B_1	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₃	B_4
0.401-0.46	2.56651	0.18069	0.84059	0.97553	0	0.32720
0.46-0.59	2.59725	0.13261	0.50059	0.46898	0	0.31968
0.59-0.68	2.62435	0.05285	0.15756	0.11714	0	0.31522
0.68-0.90	2.64267	0.05877	0.14701	0.09155	0	0.31345

Таблица 5. Эмпирические константы



Рис. 3. Данные межфазного натяжения для нефтей "S" и "D" с деионизированной водой: (*1*) образец нефти "S"; (*2*) образец нефти "D".

подтверждают наблюдаемые флуктуации данных межфазного натяжения (кривая 2 на рис. 3):

а) добавление $h-C_7$ приводит к тому, что осаждение асфальтенов начинается в точке I (точка начала выпадения асфальтенов), за которой следует увеличение объемной концентрации асфальтенов и межфазного натяжения при добавлении большего количества $h-C_7$. Стабильная диаграмма и незначительные вариации межфазного натяжения в интервале между точками II и III обусловлены равновесием между адсорбцией и десорбцией асфальтенов на границе вода–нефть;

б) осаждение асфальтенов становится интенсивнее при добавлении большего количества $H-C_7$ между точками III и IV. Но из-за ненасыщенности границы раздела вода–нефть частицы асфальтенов перемещаются из основного объема на границу раздела слоев. Таким образом, межфазное натяжение уменьшается, когда асфальтены в качестве ПАВ накапливаются на границе раздела слоев. Этот процесс завершается созданием плотной пленки на границе слоев за счет увеличения концентрации асфальтенов на поверхности;

в) в конечном итоге большая объемная концентрация h- C_7 между точками IV и V приводит к значительному осаждению асфальтенов. Кроме того, слабый перенос асфальтенов из основного объема на насыщенную границу раздела слоев и увеличение объемной концентрации наряду с сопротивлением плотной пленки на границе раздела слоев к перемешиванию фаз, приводят к увеличению межфазного натяжения системы вода–нефть. Легкая нефть "D" по сравнению с тяжелой нефтью "S" является менее стабильным растворителем для осаждения асфальтена из-за ее структуры и природы. Она также имеет бо́льшую разницу в плотности с водой, что приводит к более высокому значению межфазного натяжения. Все эти факты приводят к тому, что выпадение асфальтенов наблюдается быстрее в легкой нефти "D" по сравнению с тяжелой нефтью "S".

Влияние ПАВ на начало осаждения асфальтенов. Образец тяжелой нефти "S". Было исследовано воздействие следующих ПАВ: додецилрезорцина, линейной додецилбензолсульфоновой кислоты и нонилфенола – на начало выпадения асфальтенов в образце нефти "S" иранского месторождения.

Первоначально 0.02 об. % додецилрезорцин используется в 10 мл образца тяжелой нефти, а при 34 об. % *н*-С₇ начинается осаждение асфальтенов.

Кроме того, начинается выпадение асфальтенов при 37 об. % h-C₇ при повторении эксперимента с 0.05 об. % додецилрезорцина. Это подтверждает незначительное повышение стабильности асфальтенов за счет увеличения массового процентного содержания додецилрезорцина с 0.02 до 0.05%.

Любое дополнительное увеличение концентрации додецилрезорцина (DR) выше 0.05 мас. % приводило к серьезной нестабильности капли нефти и границы раздела между нефтью и водой. Следовательно, было нерационально получать аналогичную тенденцию для межфазного натяжения в зависимости от объемной доли гептана.

Хотя оптимальную концентрацию 0.25 мас. % линейной додецилбензолсульфоновой кислоты (L-DBSA) определили на основе первоначального исследования, при котором использовали 0.1, 0.25 и 0.5 мас. % [16], по-прежнему важно добиваться точности путем повторения испытаний на стабильность и измерения межфазного натяжения при близких значениях 0.20 и 0.30 мас. % L-DBSA. Это поможет учесть будущие потребности и определит точность, необходимую для применения ПАВ в промысловых и промышленных условиях, если для оптимальной концентрации существует более точное значение, отличное от 0.25 мас. % L-DBSA.

Как показано на рис. 4, при снижении концентрации L-DBSA с 0.25 до 0.20 мас. %, асфальтены



Рис. 4. Зависимость межфазного поверхностного натяжения и начала выпадения асфальтенов от концентрации линейной додецилбензосульфоновой кислоты (L-DBSA) для тяжелой нефти "S". (1) Образец нефти "S"; (2) L-DBSA, 0.25 мас. %, (3) L-DBSA, 0.20 мас. %, (4) L-DBSA, 0.1 мас. %, (5) L-DBSA, 0.5 мас. %, (6) L-DBSA, 0.3 мас. %.

начинают выпадать при добавлении 38 об. % h-C₇. Эти показатели ниже, чем в случае 0.25 мас. % L-DBSA, когда выпадение асфальтенов начинается при 41 об. % h-C₇. Также во время эксперимента при повышении концентрации L-DBSA с 0.25 до 0.30 мас. % наблюдается значительное падение значений межфазного натяжения до 6.443 мH/м в точке начала выпадения асфальтенов. Однако изменение точки начала выпадения асфальтенов незначительно, и поэтому оптимальная концентрация для стабильности асфальтенов остается на уровне 0.25 мас. %.

Наконец, для подтверждения результатов неоднократно проводили эксперименты с ПАВ нонилфенолом при концентрациях 0.1 и 0.25 мас. % Из рис. 5 видно, что увеличение концентрации нонилфенола до 0.25 мас. % уменьшает межфазное натяжение, которого, однако недостаточно с точки зрения устойчивости асфальтенов, поскольку точка начала их выпадения для образца тяжелой нефти сдвигается всего с 31 об. % *н*-С₇ до 34 об. % *н*-С₇

Согласно полученным результатам (рис. 6), наибольшее воздействие на начало выпадения асфальтенов и повышение стабильности нефти оказывает линейная додецилбензолсульфоновая кислота, меньшее воздействие оказывает додецилрезорцин и меньше всего влияет нонилфенол. Оптимальная концентрация линейной додецилбензолсульфоновой кислоты составляет 0.25 мас. %.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021



Рис. 5. Зависимость межфазного поверхностного натяжения и начала выпадения асфальтенов в тяжелой нефти от концентрации нонилфенола (NP): (1) образец нефти "S"; (2) NP 0.1 мас. %; (3) NP 0.25 мас. %.

Образец легкой нефти "D". Ввиду различий между легкой и тяжелой нефтью с точки зрения плотности, вязкости, химического состава, структуры и т.д., асфальтены в образцах легкой нефти отличаются стабильностью и поведением. Наличие большей доли легких компонентов в легкой нефти по сравнению с образцами более тяжелой нефти приводит к тому, что у легкой нефти уменьшается способность к растворению (по сравнению с тяжелой нефтью), а с ней уменьшается и стабильность осаждающихся асфальтенов [19, 20]. Поэтому важно сравнивать характеристики ПАВ, необходимые для повышения стабильности асфальтенов в тяжелой и легкой нефтях, и найти подходящее ПАВ для легкой нефти.



Рис. 6. Сравнение воздействия трех поверхностно-активных веществ на начало выпадения асфальтенов в образце тяжелой нефти "S.



Рис. 7. Зависимость межфазного поверхностного натяжения и начала выпадения асфальтенов в легкой и тяжелой нефтях от концентрации линейной додецилбензосульфоновой кислоты (L-DBSA): (1) образец нефти "S"; (2) образец нефти "D"; (3) L-DBSA (месторождение нефти "S") 0.25 мас. %, (4) L-DBSA (месторождение нефти "D") 0.25 мас. %.

В связи с этим были проведены испытания на стабильность и измерения величины межфазного натяжения для образцов обеих нефтей. На рис. 7 приводится сравнение эффективности выбранного ПАВ – линейной додецилбензолсульфоновой кислоты L-DBSA (0.25 мас. %) для образцов тяжелой "S" и легкой "D" нефтей. Как показано на рисунке, L-DBSA не увеличила стабильность легкой нефти в той же степени, как для образца тяжелой нефти. Для того, чтобы началось осаждение асфальтенов, в образец нефти "D" добавляют немно-



Рис. 9. Зависимость межфазного поверхностного натяжения и начала выпадения асфальтенов легкой и тяжелой нефтей от концентрации нонилфенола (NP): (1) образец нефти "S"; (2) NP в образце нефти "S", 0.25 мас. %, (3) образец нефти "D"; (4) NP в образце нефти "D", 0.25 мас. %.



Рис. 8. Зависимость межфазного поверхностного натяжения и начала выпадения асфальтенов в легкой нефти от концентрации додецилрезорцина (DR): (1) образец нефти "D", (2) 0.25 мас. % DR.

го больше гептана: не 15 об. %, а 17 об. %,. в то время как в образцах "S" осаждение происходит при увеличении содержании гептана от 31% об. до 41% об.

Кроме того, провели эксперимент: к образцу легкой нефти "D" добавили 0.25 мас. % ПАВ додецилрезорцина; результаты (рис. 8) показывают незначительное изменение начала выпадения асфальтенов: вместо 15 об. % гептана (кривая *1*) необходимо 18 об. % гептана (кривая *2*).

В результате крайне важно найти эффективное ПАВ для повышения стабильности асфальтенов и задержки их осаждения в образцах легкой нефти.

На рис. 9 показан замедляющий эффект нонилфенола при 0.25 мас. % для образцов нефтей "S" и "D". В отличие от эксперимента с добавлением линейной додецилбензол-сульфоновой кислоты начало осаждения для образца нефти "D" значительно изменилось – вместо 15 об. % гептана понадобился 21 об. %. Это свидетельствует о более активном воздействии нонилфенола на легкую нефть "D" по сравнению с тяжелой нефтью "S", где точка начала осаждения сместилась только на 3 единицы при увеличении объема гептана с 31 до 34% за счет добавления нонилфенола к нефти "S".

На рис. 10 сравнивается замедляющее действие на начало осаждения асфальтенов для образца лег-кой нефти "D" таких ингибиторов, как линейная



Рис. 10. Сравнение ингибирующего действия линейной додецилбензолсульфоновой кислоты (L-DBSA), нонилфенола (NP) и додецилрезорцина (DR) (концентрация 0.25 мас. %) на начало осаждения асфальтенов в легкой нефти "D": (1) образец нефти "D"; (2) NP, 0.25 мас. %, (3) L-DBSA, 0.25 мас. %, (4) DR, 0.25 мас. %.

додецилбензолсульфоновая кислота, додецилрезорцин и нонилфенола (концентрация 0.25 мас. %). Эффективность ПАВ для задержки точки начала осаждения асфальтенов располагается в порядке 15, 17, 18 и 21 об. % гептана для нефти без ПАВ, L-DBSA, DR и NP, соответственно, где соответствующее межфазное натяжение составляет 29.968, 24.464, 21.763 и 17.162. Таким образом, нонилфенол для легкой нефти является потенциально пригодным ПАВ. Это можно объяснить химической природой и структурой нонилфенола, которые способствуют стабильному состоянию асфальтенов в нефти.

Чтобы использовать нонилфенол для легкой нефти, необходимо выяснить оптимальную концентрацию ПАВ с учетом требуемого изменения времени начала выпадения асфальтенов, а также с учетом стоимости ПАВ. Соответственно, исследовали влияние нонилфенола на легкую нефть "D" в концентрациях 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 и 0.45 мас. %. По результатам, приведенным на рис. 11, межфазное натяжение снижается, причем уровень снижения пропорционален концентрации нонилфенола. Однако для начала выпадения асфальтенов необходимо значительное увеличение количества гептана (с 21 до 28 об. %) при повышении концентрации нонилфенола с 0.25 до 0.3 мас. %; последующее увеличение концентрации нонилфенола не приводит к значительному изменению времени начала выпадения асфальтенов.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021



Рис. 11. Зависимость межфазного поверхностного натяжения и начала выпадения асфальтенов легкой нефти от концентрации нонилфенола (NP): (1) Образец нефти "D", (2) NP 0.45 мас. %, (3) NP 0.25 мас. %, (4) NP 0.20 мас. %, (5) NP 0.35 мас. %, (6) NP 0.30 мас. %.

Таким образом, оптимальная концентрация нонилфенола составляет 0.3 мас. % при 28 об. % гептана и значении межфазного натяжения 13.635. Любая концентрация выше 0.3 мас. % нонилфенола не дает заметного увеличения времени начала выпадения асфальтенов и не является экономически выгодной.

Итак, добавление $h-C_7$ в образцы нефти вызывает осаждение асфальтенов и влияет на свойство поверхности – межфазное натяжение. Эти экспериментальные результаты могут быть использованы для определения точки начала осаждения асфальтенов.

Химическая структура и полярная группа ПАВ определяют их способность к ингибированию. Гидрофобная часть в структуре молекулы ПАВ создает более стабильный слой вокруг асфальтенов, что приводит к предотвращению осаждения асфальтенов. Таким образом, при добавлении ПАВ в сырую нефть образуются асфальтеновые коллоиды, повышающие стабильность нефтей.

Кроме того, асфальтены являются наиболее полярной частью сырой нефти и полярные части ПАВ, действующие как ингибитор, вызывают его адсорбцию на поверхности асфальтенов и повышают их стабильность. На самом деле асфальтены не скапливаются в результате взаимодействия между полярными молекулами ПАВ и полярными асфальтенами. В результате способность ПАВ к ингибированию измеряется временем задержки осаждения асфальтенов.

Результаты экспериментов с тяжелой нефтью подтверждают, что наиболее стабильны асфальтены при добавлении линейной додецилбензолсульфоновой кислоты, при добавлении додецилрезорцина они обладают меньшей стабильностью и наименее стабильны при добавлении нонилфенола.

Результаты экспериментов с легкой нефтью показывают, что наиболее стабильны асфальтены при лобавлении нонилфенола. меньшей стабильностью они обладают при добавлении додецилрезорцина и еще меньшей – при добавлении в нефть линейной додецилбензолсульфоновой кислоты. Кроме того, оптимальная концентрация, при которой достигнута большая стабильность асфальтенов в образце нефти "S" с 9.03 мас. % асфальтенов, составляет 0.25 мас. % от веса линейной додецилбензолсульфоновой кислоты, однако анализ чувствительности при концентрациях 0.20 и 0.30 мас. % не показывает лучших характеристик с точки зрения замедления точки начала осаждения. Это значение для образца "D" с 0.97 мас. % асфальтенов составляет 0.30 мас. % от веса нонилфенола при 28 об. % *н*-С₇.

Стоит отметить, что общая тенденция межфазного натяжения остается схожей для легкой и тяжелой нефтей, однако различия наблюдаются для точки начала осаждения, которое происходит быстрее в легкой нефти из-за меньшей стабильности асфальтенов, а также меньших значений межфазного натяжения из-за меньшей разницы плотности между водой и легкой нефтью.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Majid Razipour: http://orcid.org/0000-0003-2190-9558

Mohammad Samipour Giri: http://orcid.org/0000-0001-5707-8915

Nasrollah Majidian: http://orcid.org/0000-0002-2617-0687

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают свою признательность Факультету химической инженерии Инженерного факультета Северного Тегеранского отделения Исламского университета Азад.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Keshmiri K., Huang H., Nazemifard N. Microfluidic platform to evaluate asphaltene deposition during solventbased extraction of bitumen // Fuel. 2019. V. 239. P. 841–851. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.044
- Ghala G.T., Sulaiman S.A., Japper-Jaafar A. Flow startup and transportation of waxy crude oil in pipelines. A review // J. of Nonnewton. Fluid Mech. 2017. V. 251. P. 69–87. https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2017.11.008
- Memon A., Borman C., Mohammadzadeh O., Garcia M., Judith D., Tristancho R., Ratulowski J. Systematic evaluation of asphaltene formation damage of black oil reservoir fluid from lake Maracaibo // Fuel. 2017. V. 206. P. 258–275. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.024
- Mahdavi E., Zebarjad F.S., Taghikhani V., Ayatollahi Sh. Effects of paraffinic group on interfacial tension behavior of CO₂-asphaltenic crude oil systems // J. Chem. Eng. Data. 2014. V. 59. № 8. P. 2563–2569. https://doi. org/10.1021/je500369e
- Oh K., Deo M.D. Effect of organic additives on the onset of asphaltene precipitation // Energy Fuels. 2002. V. 16. P. 694–699. https://doi.org/10.1021/ef010223q
- Mousavi-Dehghani S.A., Riazi M.R., Vafaie-Sefti M., Mansoori G.A. An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations // J. Pet. Sci. Eng. 2004. V. 42. P. 145–156. https://doi.org/10.1016/j. petrol.2003.12.007
- Kumar B. Effect of salinity on the interfacial tension of model and crude oil systems. A Thesis submitted to the Department of Chemical and Petroleum Engineering, Calgary, Canada, 2012. V. 6–8. P. 23–24.
- Nikseresht S., Riazi M., Amani M.J., Tabrizi F.F. Prediction of oil/water interfacial tension containing ionic surfactants // Colloid Interface Sci. Commun. 2020. V. 34. Article 100217. https://doi.org/10.1016/j. colcom.2019.100217
- 9. Drelich J., Fang C., White C.L. Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems. Encyclopedia of surface and colloid science, 2002. P. 3152–3166.
- Mishra M., Muthuprasanna P., Prabha K.S., Rani P.S., Satish I.A., Chandiran I.S., Arunachalam G., Shalini S. Basics and potential applications of surfactants – A review // Int. J. Pharmtech Res. 2009. V. 1. P. 1354– 1365. CODEN: IJPRIF, ISSN: 0974-4304
- Principles of colloid and surface chemistry. 3rd ed. Ed. by P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan. New-York: Marcel Dekker, 1997.

- Saeedi Dehaghani A.H., Soodbakhsh Taleghani M., Badizad M.H., Daneshfar R. Simulation study of the Gachsaran asphaltene behavior within the interface of oil/water emulsion: A case study // Colloid Interface Sci. Commun. 2019. V. 33. Article 100202. https://doi.org/ 10.1016/j.colcom.2019.100202
- Al-Sahhaf T.A., Fahim M.A., Elkilani A.S. Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil and surfactants // Fluid Phase Equilibria. 2002. V. 194–197. P. 1045–1057. https://doi.org/10.1016/ S0378-3812(01)00702-6
- Goual L., Firoozabadi A. Effect of resins and DBSA on asphaltene precipitation from petroleum fluids // AIChE J. 2004. V. 50. № 2. P. 470–479. https://doi.org/10.1002/ aic.10041
- Junior L.C.R., Ferreira M.S., Ramos A.C.D. Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles // J. Pet. Sci. Eng. 2006. V. 51. № 1–2. P. 26–36. https://doi.org/10.1016/j. petrol.2005.11.006
- 16. *Razipour M., Samipour Giri M., Majidian N.* Application of surfactants on asphaltene stability in heavy oil by

interfacial tension approach // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2020. https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1752332

- Gonzalez G., Middea A. Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles // Colloids Surf. 1991. V. 52. P. 207–217. https://doi.org/10.1016/0166-6622(91)80015-G
- Chang Ch., Fogler H.S. Asphaltene stabilization in alkyl solvents using oil-soluble amphiphiles, Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 25185, SPE Int. Symp. on Oilfield Chemistry, New Orleans, LA, USA. March 2–5, 1993.
- Hajizadeh A., Rostami R.R., Amani M., Shedid A. An investigation on asphaltene precipitation potential for light and heavy oils, during natural depletion, Society of Petroleum Engineers. Paper SPE 119725, 32nd Annual SPE Int. Technical Conf. and Exhibition, Abuja, Nigeria, August, 4–6, 2008.
- Wei J., Li J., Zhou X., Zhang X. Effect of pressure and CO₂ content on the asphaltene precipitation in the light crude oil // Petrol. Sci. Technol. 2020. V. 38. P. 116–123. https://doi.org/ 10.1080/10916466.2019.1684947

УДК 661.11+547.427.1

СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ВЫДЕЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПЕНТАЭРИТРИТА И ЛИНЕЙНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С₄-С₇

© 2021 г. В. В. Емельянов¹, Е. Л. Красных^{1,*}, Д. А. Фетисов¹, С. В. Леванова¹, В. А. Шакун¹

¹ ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Самара, 443100 Россия *E-mail: kinterm@samgtu.ru

> Поступила в редакцию 19 января 2021 г. После доработки 19 апреля 2021 г. Принята к публикации 2 июля 2021 г.

Исследованы варианты термической этерификации индивидуальных одноосновных карбоновых кислот C_4-C_7 пентаэритритом в избытке соответствующей кислоты в присутствии (и без) растворителя в комплексе с азеотропной дистилляцией выделяющейся реакционной воды. Синтезированы, выделены, очищены (до ≥ 99 мас. %) с помощью ГЖХ и идентифицированы методом ГХ-МС образцы четырех тетраэфиров пентаэритрита (ПЭ) и кислот C_4-C_7 ; определены их некоторые физико-химические характеристики. Изучена зависимость индукционного эффекта – длины алкильной цепи в молекуле кислоты – на скорость этерификации: 90%-ный выход тетрабутирата ПЭ достигается за 30 ч, а тетраэфиров C_5 – C_7 за 13–14 ч, при температуре 100–110°С. После проведения очистки, содержание тетраэфиров более 99% масс., выход составил 78–85%.

Ключевые слова: сложные эфиры, пентаэритрит, синтетические масла, этерификация, карбоновые кислоты, тетраэфиры

DOI: 10.31857/S0028242121050087

Одно из важных направлений развития нефтехимии в РФ – создание отечественного производства синтетических смазочных материалов пятой группы [1-4]. В настоящее время в промышленной сфере основным способом производства сложных эфиров неополиолов является этерификация спиртов карбоновыми кислотами [5, 6]. В качестве кислотной составляющей в ряде случаев используют не индивидуальные кислоты, а их смеси [6-8]; в качестве катализаторов - серную кислоту, толуолсульфокислоту, оксид цинка или ионообменные смолы [9, 10]. Однако, ввиду образования большого количества побочных продуктов и неполной глубины протекания реакции, возможно ухудшение термической и термоокислительной стабильности смазочных материалов, что может существенно уменьшить срок службы двигателя.

По свойствам, сложные эфиры, применяемые в качестве базовых основ смазочных масел пятой группы, должны обладать: низкой температурой застывания [11] для использования при низких температурах [12, 13]; высокой стойкостью к термическому окислению и гидролизу [14, 15]; низкой летучестью, обеспечивающей минимальную эмиссию [16–17] и, самое главное, – вязкостью, соответствующей эксплуатационным требованиям [18–19]. Однако анализ литературных данных показывает, что имеющиеся данные по свойствам рассматриваемых эфиров, достаточно рассогласованы между собой, что в ряде случаев связано с чистотой исследуемых эфиров и требуют уточнений. Например, для тетрагептаноата ПЭ температура кристаллизации составляет –40°С по данным работы [20], –1°C [21] и –34°С по нашим данным.

Таким образом, для создания смазочных материалов высокого качества и с заданными свойствами требуется определение физико-химических и эксплуатационных свойств чистых (не менее 99 мас. %) эфиров.

Цель работы – исследование вариантов термической этерификации пентаэритрита линейными карбоновыми кислотами C₄–C₇ с получением ин-



Рис. 1. Схема получения тетразамещенного сложного эфира пентаэритрита ($R = -C_3H_7$; $-C_4H_9$; $-C_5H_{11}$; $-C_6H_{13}$).

дивидуальных высокочистых эфиров (технология, анализ и идентификация, выделение, очистка).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целевые продукты – тетразамещенные сложные эфиры ПЭ получали этерификацией ПЭ карбоновыми кислотами C₄–C₇; реакция протекает в соответствии со схемой (рис. 1):

В качестве исходных реагентов использовали образцы марки «ч.» с чистотой не менее 97% поставленные ООО «Вектон», ООО «Реактив» и Sigma-Aldrich.

Известно, что реакция этерификации является экзотермической и обратимой (равновесная конверсия в интервале температур 120-160°С не превышает 40-60% [22]). Для смещения равновесия в сторону целевых продуктов традиционно используют несколько технологических приемов: выделяющуюся реакционную воду удаляют в виде газопаровой смеси (вариант I) или в виде азеотропа с соответствующим растворителем (вариант II). Остаток неэтерифицированных гидроксильных групп в эфирах для смазочных масел недопустим, т.к. снижает стабильность продукта [23]. Поэтому необходимо использовать пяти-восьмикратный мольный избыток кислоты, что подтверждается и результатами термодинамического анализа, выполненного нами в работе [24].

Синтез проводили в реакторе (V = 250 мл), снабженном насадкой Дина–Старка с обратным холодильником. В варианте I (без растворителя) загружали 20 г ПЭ (0.15 моль) и восьмикратный мольный избыток соответствующей кислоты. Реакцию вели до полного прекращения выделения реакционной воды при температурах кипения кис-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

лот C₄–C₇ соответственно: C₄ – 163; C₅ – 186; C₆ – 203; C₇ – 223°C. Затем удаляли избыток кислоты вакуумной перегонкой при остаточном давлении 10–12 мм. рт. ст.

В варианте II к исходным реагентам добавляли толуол ($T_{\kappa и \Pi} = 110.6^{\circ}$ C) в количестве 25–30 мас. %. Температура синтеза во всех случаях была одинаковой (100–110°C) и контролировалась температурой азеотропа (толуол + вода). После удаления выделившейся в результате реакции воды с азеотропом, оставшийся растворитель удаляли перегонкой при атмосферном давлении, а затем избыток кислоты – под вакуумом. Выход эфиров составил 90%.

Использование растворителя при синтезе уменьшает количество побочных соединений, улучшает начальный цвет готового продукта и обеспечивает его цветостабильность.

Для удаления образующихся смолистых соединений и получения стандартного уровня цветности (0–1 по стандарту ISO 2049) фракции (по варианту II) смешивали с отбеленной землей в соотношении 1 г на 10 г эфира и нагревали при 60°С в течение 1–2 ч с последующей фильтрацией. В синтезах без растворителя (вариант I) эту процедуру проводили 2–3 раза. Чистота полученных эфиров составляла 90–95%, основные примеси – продукты неполной этерификции.

Для очистки тетраэфиров от продуктов неполного замещения гидроксильных групп и следовых количеств карбоновых кислот применяли экстракцию растворителями: смесь метанола и воды (1:1, по массе) или метанола–воды–ацетонитрила (1:1:1, по массе) при комнатной температуре. Соотношение эфирная фракция/экстрагент = 1:1, по массе. После отделения экстрагента декантацией образцы



Рис. 2. Хроматограмма реакционной массы при этерификации пентаэритрита масляной кислотой.

эфиров сушили при пониженном давлении в токе азота и температуре 60–80°С в течении 2–3 ч для удаления остатков экстрагента. После 2–3 ступеней экстракции для всей синтезированной линейки сложных эфиров ПЭ чистота полученных целевых продуктов составляла >99 мас. % (ГЖХ), выход – 78–85%.

Анализ состава реакционных смесей и эфирных фракций проводили методом ГЖХ на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк Аналитик» на базе хроматографа «Кристалл-2000М», оснащенного пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с привитой неполярной фазой ВР-1, 60м × 0.32 мм × 0.5 мкм. Условия анализа [12]: газ-носитель – гелий, деление потока 1/50, детектор – пламенно-ионизационный, температура испарителя – 623.2 К, температура детектора – 573.2 К, температура колонки –433.2–563.2 К, объем вводимой пробы 0.2 мкл. Определение количественного состава проводилось методом внутренней нормализации.

Типичная хроматограмма реакционной смеси на примере получения бутиратов представлена на рис. 2. Идентификация компонентов реакционных смесей выполнена методом ГХ-МС на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенном: капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм); хроматографической колонкой HP-5MS (неподвижная фаза 5% дифенилполисилоксана + 95% диметилполисилоксана); масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 эВ.

Характеристики масс-спектров, синтезированных нами тетраэфиров ПЭ и С₄–С₇-карбоновых кислот приведены в табл. 1. Из представленных в табл. 1 данных, видно, что для масс-спектров тетраэфиров ПЭ С₄–С₇-карбоновых кислот характерно следующее:

отсутствие молекулярного иона, связанное
 с быстрым отщеплением от молекулярного иона
 тетраэфира молекулы воды;

– рост интенсивностей ионов $[M^{+\bullet} - C_n H_{2n-1}O_2^{\bullet}]^+$ и $[M^{+\bullet} - C_n H_{2n-2}O_1^{\bullet}; -C_n H_{2n-2}O]^+$ с увеличением числа атомов углерода карбоновой кислоте, от C_4 к C_7 .

Соединение	Основная серия ионов масс-спектра 70 эВ, <i>m/z</i> , (структура, отн. %.)
С ₄ -тетраэфир	416 ($M^{+\bullet}$, 0); 398 ([$M^{+\bullet} - H_2O$] ⁺ , 1); 329 ([$M^{+\bullet} - C_4H_7O_2^{\bullet}$] ⁺ , 43);
	259 ($[M^{+\bullet} - C_4H_7O_2^{\bullet} - C_4H_6O]^+$, 21); 257 ($[M^{+\bullet} - C_4H_7O_2^{\bullet}; -C_4H_8O]^+$, 21);
	228 ($[M^{+\bullet} - C_4H_7O_2^{\bullet}; - C_4H_8O; -HCO^{\bullet}]^{+\bullet}, 18$);
	142 ($[M^{+\bullet} - C_4H_7O_2^{\bullet}; -C_4H_8O; -HCO^{\bullet}; -C_4H_6O_2]^{+\bullet}, 27$);
	71 ($C_4H_7O^+$, 100); 43 ($C_3H_7^+$, 23)
С5-тетраэфир	472 ($M^{+\bullet}$, 0); 454 ([$M^{+\bullet} - H_2O$] ⁺ , 1); 371 ([$M^{+\bullet} - C_5H_9O_2^{\bullet}$] ⁺ , 51);
	$287 ([M^{+\bullet} - C_5H_9O_2^{\bullet}; -C_5H_8O]^+, 28); 285 ([M^{+\bullet} - C_5H_9O_2^{\bullet}; -C_5H_{10}O]^+, 17);$
	256 ($[M^{+\bullet} - C_5H_9O_2^{\bullet} - C_5H_8O; -HCO^{\bullet}]^{+\bullet}$, 12);
	156 ($[M^{+\bullet} - C_5H_9O_2^{\bullet}; -C_5H_8O; -HCO^{\bullet}; -C_5H_8O_2]^{+\bullet}, 34$);
	85 (C ₅ H ₉ O ⁺ , 100); 57 (C ₄ H ₉ ⁺ , 29)
С ₆ -тетраэфир	528 ($M^{+\bullet}$, 0); 510 ([$M^{+\bullet} - H_2O$] ⁺ , 1); 413 ([$M^{+\bullet} - C_6H_{11}O_2^{\bullet}$] ⁺ , 72);
	$315 ([M^{+\bullet} - C_6H_{11}O_2^{\bullet}; -C_6H_{10}O]^+, 50); 313 ([M^{+\bullet} - C_6H_{11}O_2^{\bullet}; -C_6H_{12}O]^+, 47);$
	$284 ([M^{+\bullet} - C_6H_{11}O_2; - C_6H_{10}O; - HCO^{\bullet}]^{+\bullet}, 18);$
	170 ($[M^{+\bullet} - C_6H_{11}O_2^{\bullet}; -C_6H_{10}O; -HCO^{\bullet}; -C_6H_{10}O_2]^{+\bullet}, 37$);
	99 ($C_6H_{11}O^+$, 100); 71 ($C_5H_{11}^+$, 26)
С7-тетраэфир	584 ($M^{+\bullet}$, 0); 566 ([$M^{+\bullet} - H_2O$] ⁺ , 1); 455 ([$M^{+\bullet} - C_7H_{13}O_2^{\bullet}$] ⁺ , 92);
	$343 ([M^{+\bullet} - C_7H_{13}O_2; - C_7H_{12}O]^+, 75); 341 ([M^{+\bullet} - C_7H_{13}O_2; - C_7H_{14}O]^+, 26);$
	$312 ([M^{+\bullet} - C_7H_{13}O_2; - C_7H_{12}O; - HCO^{\bullet}]^{+\bullet}, 23);$
	$184 ([M^{+\bullet} - C_7H_{13}O_2; - C_7H_{12}O; -HCO^{\bullet}; -C_7H_{12}O_2]^{+\bullet}, 39);$
	$ 113 (C_7 H_{13} O^+, 100); 85 (C_6 H_{13}^+, 23)$

Таблица 1. Характеристика основных серий ионов в масс-спектрах тетраэфиров ПЭ и С4-С7-карбоновых кислот

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований показали, что при проведении термической этерификации реакция протекает медленно: 90%-ный выход тетраэфиров достигается за 12–30 ч в зависимости от используемой кислоты. В отсутствие растворителя наблюдаются локальные перегревы, вызванные повышением вязкости реакционной массы при отгонке образующейся воды. Наблюдается осмоление (потемнение реакционной массы), что усложняет выделение и очистку целевых продуктов.

Процесс, проводимый в среде толуола, для всех кислот проходит при низких температурах (100–110°С), стабильно, с незначительным образованием смол и изменением цвета.

На рис. 3 и 4 в качестве примера приведены результаты, иллюстрирующие кривые накопления продуктов реакции для этерификации ПЭ масля-



Рис. 3. Диаграмма кривых накопления продуктов при этерификации пентаэритрита масляной кислотой: (а)- метод I; (б) метод II; ■ – тетрабутират ПЭ, ◆ – трибутират ПЭ, ▲ – дибутират ПЭ, • – монобутират ПЭ, — пентаэритрит (ПЭ).



Рис. 4. Диаграмма кривых накопления продуктов при этерификации пентаэритрита гептановой кислотой: (а) метод I; (б) метод II; ■ – тетрагептаноат ПЭ, ◆ – тригептаноат ПЭ, ▲ – дигептаноат ПЭ, • – моногептаноат ПЭ, — – пентаэритрит (ПЭ).

ной (C₄) и гептановой (C₇) кислотами по I и II методам (мольное соотношение ПЭ и кислоты – 1:8).

656

В отношении влияния длины алкильной цепи в карбоновой кислоте на скорость этерификации известно, что электронодонорные группы, связанные с карбонильным атомом углерода, понижают частичный положительный заряд (по сравнению с зарядом в НСООН), и, тем самым, препятствуют взаимодействию кислоты с нуклеофилом (молекулой спирта), т.е. величина (δ+) на углероде алкильной группы зависит от длины радикала R[•] [25].

В нашем случае этот эффект особенно активно проявляется у масляной кислоты: скорость ее взаимодействия с ПЭ в 2.5–3 раза ниже по сравнению с кислотами C_5 – C_6 . Для энантовой кислоты (C_7) в сравнении с кислотами C_5 – C_6 он оказывается почти незначимым (рис. 5).

Количественные выходы тетраэфиров C₅–C₇ при 100–110°С достигаются за 13–14 ч, 80%-ный выход тетрабутирата при прочих равных условиях – за 30–31 ч. Оцененные для кислот C₄–C₇ начальные скорости расхода ПЭ имеют значения (моль/л·мин): C₄ – (0.2–0.3)×10⁻³; C₅ – (0.6–0.65)×10⁻³; C₆ – 0.7×10⁻³; C₇ – 0.7–0.75)×10⁻³.

В табл. 2 приведены полученные данные для синтезированных тетраэфиров карбоновых кислот C_4-C_7 .

Эфир ПЭ	Чистота, мас. % (ГЖХ)	$n_{\rm D}^{25}$	<i>T</i> _{кип} , °С (мм. рт. ст.)	<i>Т</i> _{кр} , °С	Индекс вязкости	Кинематич. вязкость ^а , v ₁₀₀ , мм ² /с
Тетрабутаноат	99.4	1.445	242–245 (7)	-29	108 [20]	3.52 [20]
			205–208 (9) [21]	-55 [20]		
				-1 [21]		
Тетравалериат	99.3	1.448	273–278 (8)	-47		
		1.448 [26]	244 (4) [21]	-15 [21]		
Тетракапроат	99.1	1.449	305-309 (12)	-40	138 [7]	4.2 [8]
		1.449 [10]	231–236 (0.3) [8]	-6 [21]		
		1.4519 [8]	201 (0.1) [6]	-40 [9]		
Тетрагептаноат	99.3	1.451	339-343 (12)	-34	131 [20]	4.38 [20]
		1.451[10]	233 (0.1) [26]	-40 [20]		
			221 (0.1) [21]	-1 [21]		

Таблица 2. Свойства полученных сложных эфиров пентаэритрита

^а Кинематическая вязкость при 100°С.



Рис. 5. Сравнение кинетических кривых накопления тетраэфиров ПЭ и карбоновых кислот C_4-C_7 (в присутствии толуола), $T = 100-110^{\circ}$ С; \blacksquare – тетравалериат ПЭ, \blacklozenge – тетрабутират ПЭ, \blacktriangle – тетрагептаноат ПЭ, \blacklozenge – тетра-капроат ПЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение сложных эфиров ПЭ, как базовой основы смазочных масел 5 группы, наиболее рационально осуществлять при проведении реакции этерификации одноосновных карбоновых кислот (C_5-C_7) пентаэритритом в избытке соответствующей кислоты и в присутствии растворителя (толуола) в комплексе с азеотропной ректификацией выделяющейся реакционной воды при температуре 100–110°С. При этом обеспечивается выход 78–85% целевых продуктов чистотой свыше 99% при минимальных затратах на выделение и очистку.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Емельянов Владимир Владимирович, ассистент, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-6228-5713

Красных Евгений Леонидович, зав. кафедрой, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-3886-1450

Шакун Владимир Андреевич, ассистент, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-2682-3024

Фетисов Дмитрий Александрович, магистрант, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-5438-2919

Леванова Светлана Васильевна, проф. ORCID: http://orcid.org/0000-0003-2539-8986

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90141.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nagendramma P., Kaul S. Biodegradable lubricants: An overview // Renew Sustain Energy Reviews. 2012. № 16. P. 764–774.https://doi.org/10.1016/j. rser.2011.09.002.
- Campanella A., Rustoy E., Baldessari A., Baltanás M.A. Lubricants from chemically modified vegetable oils // Bioresource technology. 2010. P. 245–254. https://doi. org/10.1016/ biortech.2009.08.035
- Kalam M.A., Masjuki H.H. Recent development son biodiesel in Malaysia // J. Sci. Ind. Res. 2005. V. 64. № 11. P. 920–927.
- 4. Soni S., Agarwal M. Lubricants from renewable energy sources – a review // Green Chem. Lett. Rev. 2014.
 P. 359–382. https://doi.org/10.1080/17518253.2014.9 59565
- 5. *Калайтан Е.Н.* Смазочные масла для реактивных двигателей. М.: Химия, 1968. 196 с.
- Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. Горюче-смазочные материалы для авиационных двигателей. Казань, 2002. 399 с.
- 7. Тонконогов Б.П., Попова К.А., Хурумова А.Ф. Перспективы применения сложных эфиров отечественного производства в качестве основ масел для авиационной техники // Сб. «Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина». 2015. № 1(278). С. 109–120.
- Lingnan Lin, Mark A. Kedzierski Density and viscosity of a polyol ester lubricant: Measurement and molecular dynamics simulation. // Intern. J. of Refrigeration. 2020. V. 118. P. 188–201. https://doi.org/10.1016/j. ijrefrig.2020.07.004
- 9. *Giuseppe Mancini, Luigi Imparato, Franco Berti.* Organic ester for use in lubricant compositions // Patent USA. № 4317780. Published 02.03.1982.
- Мартемьянов В.С. Кинетика и механизм высокотемпературного окисления сложных эфиров многоатомных спиртов: отчет. Москва: ВНИИ НП, 1988. 51 с.
- George E.Bohner, John A.Krimmel, Josef J, Schmidt-Collerus, Richard D.Stacy. Properties of polyester fluids with desirable synthetic lubricant characteristics // J. of Chemical and Engineering Data. 1962. V. 7. № 4. P. 547–553. https://doi.org/10.1021/je60015a035
- Yunus R., Fakhru'l-Razi A., Ooi T.L., Omar R. Azni Idriset. Synthesis of palm oil based trimethylolpropane esters with improved pour points // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 8178–8183. https://doi.org/10.1021/ ie050530

- Емельянов В.В., Красных Е.Л., Портнова С.В. Характеристики удерживания и энтальпии сорбции сложных эфиров пентаэритрита и кислот С₂–С₈ на неполярной неподвижной фазе // Журн. физ. химии. 2020. V. 94. 10. Р. 1567–1575. https://doi.org/10.31857/S004445372010009X
- Nur A.M.A., Robiah Y., Umer R., Nurin W.M.Z. Temperature effect on tribological properties of polyol ester-based environmentally adapted lubricant // Tribology Intern. 2016. V. 93. P. 43–49. https://doi. org/10.1016/j.triboint.2015.09.014
- Quinchia L.A., Delgado M.A., Reddyhoff T., Gallegos C. Spikes H.A. Tribological studies of potential vegetable oil-based lubricants containing environmentally friendly viscosity modifiers // Tribol. Int. 2014. V. 69. P. 110–117. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.08.016
- Kishore K., Shobha H.K. Thermodynamics of flow and vaporization processes in long-chain liquids // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 20. P. 8161–8168. https://doi. org/10.1021 /j100199a063
- Antonio Razzouk, Ilham Mokbel, Josefa Garc'ıa, Josefa Fernandez, Nizar Msakni, Jacques Jose. Vapor pressure measurements in the range 10–5 Pa to 1 Pa of four pentaerythritol esters. Density and vapor–liquid equilibria modeling of ester lubricants // Fluid Phase Equilibria. 2007. V. 260. № 2. P. 248–261. https://doi. org/10.1016/j.fluid.2007.07.029
- Ewen, J.P., Gattinoni, C., Thakkar, F.M., Morgan, N., Spikes, H.A., Dini, D. A comparison of classical forcefields for molecular dynamics simulations of lubricants. Materials (Basel). 2016. P. 1–17. https://doi.org/10.3390/ ma9080651
- 19. *Bair S.* An Introduction to elastohydrodynamic lubrication. In: High pressure rheology for quantitative

elastohydrodynamics. 2019. P. 1–19. https://doi. org/10.1016/B978-0-444-64156-4.00001-5

- El-Magly I.A., Nagib H.K., Mokhtar W.M. Aspects of the behavior of some pentaerythritol ester base synlubes for turbo-engines // Egyptian J. of Petroleum Volume. 2013. № 1. P. 169–177. DOI:10.1016/j.ejpe.2012.09.008
- Friedrich L. Breusch, Mitat Oğuzer. Darstellung der di-, tri- und tetra-Homologen Reihen der Methan-Methylol-Fettsäureester (XIV. Mitteil.1) über Isomere und Homologe Reihen) // Chemische Berichte. 1955. V. 88. P. 1511–1518.
- 22. Сушкова С.В., Леванова С.В., Глазко И.Л., Александров А.Ю. Этерификация лимонной кислоты алифатическими спиртами С₂–С₅ // Тонкие химические технологии. 2017. Т. XII. № 3. С. 28–32. https://doi. org/10.32362/2410-6593-2017-12-3-28-32.
- Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Крон Т.Е., Карчевская О.Г., Корнеева Г.А. Продукты оксосинтеза в производстве сложноэфирных смазочных масел // Научно-технический вестник ОАО НК «РОСНЕФТЬ». 2016. № 45. С. 74–81.
- Александров А.Ю., Красных Е.Л., Леванова С.В., Глазко И.Л., Лукина О.Д. Разработка технологии получения пластификаторов на основе триметилолпропана // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 1. С. 66–74. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-66-74
- 25. *Травень В.Ф.* Органическая химия. Учебное пособие для вузов в 3 т. Т. III. М.: Лаборатория знаний. 2019. 388 с.
- Bohner G.E., Krimmel J.A., Schmidt-Collérus J.J. Properties of polyester fluids with desirable synthetic lubricant characteristics // J. of Chemical and Engineering Data. 1962. V. 7. P. 547–553.

УДК 547.51: 547.59

НОВЫЕ НАПРЯЖЕННЫЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ОСНОВЕ 5-МЕТИЛЕН-2-НОРБОРНЕНА

© 2021 г. Д. П. Зарезин¹, М. А. Рудакова¹, В. О. Самойлов¹, М. У. Султанова¹, А. Л. Максимов¹, М. В. Бермешев^{1,*}

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

> Поступила в редакцию 14 мая 2021 г. После доработки 7 июня 2021 г. Принята к публикации 21 июля 2021 г.

Синтезированы новые напряженные углеводороды на основе диена норборненового ряда – 5-метилен-2-норборнена с помощью реакции каталитического циклопропанирования диазометаном. Показана возможность проведения селективного циклопропанирования исключительно по эндоциклической двойной связи. Для полученных углеводородов были систематически изучены физико-химические свойства. Показано, что данные углеводороды обладают привлекательной комбинацией высокой плотности, низкой температурой замерзания и высокой объемной теплотой сгорания. С точки зрения полученных результатов, синтезированные соединения представляют интерес в качестве компонента энергоемкого топлива для современных реактивных двигателей.

Ключевые слова: энергоемкое топливо, напряженные углеводороды, каталитическое циклопропанирование, 5-метилен-2-норборнен

DOI: 10.31857/S0028242121050099

С тех пор как человечество осуществило первый управляемый полет (полет братьев Райт), летательные аппараты сильно изменились. Современные аэрокосмические транспортные средства имеют ограниченный объем топливного бака, преодолевают длинные дистанции без дополнительной заправки, а также эксплуатируются на больших высотах в условиях крайне низких температур. Вместе с летательными аппаратами изменились и требования к используемому в них топливу, ведь именно от его свойств зависят летные характеристики аэрокосмических аппаратов [1-7]. Важные характеристики топлива – теплота сгорания, плотность, низкая температура замерзания и вязкость. На данный момент наиболее широко используемым авиационным топливом по-прежнему является керосин различных марок. Однако постепенно он вытесняется синтетическими видами топлива, превосходящими его по эксплуатационным характеристикам: у них, как правило, более высокая плотность, теплота сгорания и при этом более низкая температура застывания. Данные отличия связаны с тем, что синтетические топлива состоят из алициклических углеводородов, полициклическая структура которых способствует более высокой плотности, а энергия напряжения малых циклов благоприятно сказывается на теплоте сгорания. Таким образом, развитие эффективных подходов к получению как уже известных, так и ранее неописанных энергоемких углеводородов является одной из актуальных задач в данной отрасли [8–12].

Производные циклопропана на протяжении многих лет вызывают интерес исследователей благодаря своей уникальной реакционной способности. Они широко используются в различных областях органического синтеза, медицинской химии, находят применение в качестве так называемых универсальных «строительных блоков» для синтеза крупных молекул, а также представляют значительный интерес в качестве основы энергоемких топлив или как их компоненты. Известно, что введение циклопропанового фрагмента в молекулу позволяет заметно увеличить ее плотность и объемную теплоту сгорания, что, в свою очередь, оказывает значительное влияние на мощность двигателя аэрокосмических транспортных средств. Ранее на основе дициклопентадиена (ДЦПД) и норборнена были получены соответствующие циклопропановые производные с привлекательными свойствами: плотностью, температурами застывания и теплотой сгорания [13]. При этом было продемонстрировано, что данные соединения по своим энергетическим характеристикам превосходят применяемое в настоящее время энергоемкое горючее JP-10, представляющий собой экзо-тетрагидродициклопентадиен $C_{10}H_{16}$. Поэтому развитие данного направления представляется актуальным.

Недавно нами был описан синтез ряда родственных норборнансодержащих углеводородов, полученных из 5-винил-2-норборнена, и исследованы их свойства [14]. Характеристики некоторых синтезированных углеводородов были существенно лучше, чем у JP-10. Учитывая эти многообещающие результаты, мы решили развивать данное научное направление. В представленной работе предложен способ синтеза новых напряженных алициклических углеводородов норборнанового типа на основе 5-метилен-2-норборнена (МНБ) с помощью реакции каталитического циклопропанирования.

МНБ – перспективное сырье для производства синтетического топлива с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Он содержит две двойные связи с разной активностью, которые можно легко модифицировать. В то же время наличие в составе МНБ напряженного норборнанового фрагмента, несомненно, должно положительно сказаться на теплоте сгорания, получаемых на его основе соединений. Более того, МНБ представляет собой доступное соединение, получаемое реакцией Дильса-Альдера между аллилбромидом и циклопентадиеном с последующим элиминированием в основных условиях. Обычно МНБ используют в качестве мономера и сомономера при синтезе различных полимеров, и исследования его превращений в основном посвящены изучению полимеризации [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все используемые в работе растворители были закуплены в компании «Компонент-Реактив» и ис-

пользованы без предварительной очистки. Дициклопентадиен и аллилбромид были закуплены в «Acros Organics» и использованы также без дополнительной очистки.

ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker «AscendTM 400». Сигналы в спектрах ¹Н относили по остаточным протонам CDCl₃.

Анализ методом ГХ/МС проводили с помощью хромато-масс-спектрометра Thermo Scientific ISQ 7000 (капиллярная колонка Thermo TG-SQC, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий). Режим работы: температура инжектора 300°С, начальная температура термостата хроматографа 50°С, затем изотерма в течение 5 мин, нагрев со скоростью 10 град/мин до 250°С. Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации электронами 70 эВ, температура источника ионов 200°С, сканирование в диапазоне 10–700 Да.

Высшую удельную теплоту сгорания циклопропановых производных 5-метилен-2-норборнена измеряли при помощи калориметра IKA C200 по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 21261-91. Низшую теплоту сгорания рассчитывали, исходя из массовой доли водорода в чистом веществе в соответствии с ГОСТ 21261-91. Плотность полученных соединений измеряли на вибрационном плотномере ВИП-2МР по стандартной методике в соответствии с ГОСТ Р 57037-2016.

Синтез производных норборнена

Смесь дициклопентадиена (16 г, 0.12 моль), аллилбромида (35 г, 0.29 моль) и гидрохинона (81 мг, 0.74 ммоль) помещали в стальной автоклав объемом 100 мл, нагревали до 170°С и выдерживали при этой температуре в течение 9 ч. 5-Бромметилнорборнен был выделен из реакционной смеси вакуумной перегонкой (89-96°С, 20 Торр) с выходом 71%. Полученный 5-бромметилнорборнен (32 г, 0.17 моль) и гидроксид калия (28 г, 0.5 моль) растворяли при нагревании в 50 мл этиленгликоля. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником до полного исчезновения исходного продукта (ГХ-контроль). Целевой 5-метилен-2-норборнен был выделен из реакционной смеси вакуумной перегонкой с выходом 78% (56-58°С, 40 Торр). Спектры 5-метилен-2-норборнена соответствовали литературным данным [15] (схема 1).

660

Схема 1. Синтез 5-метилен-2-норборнена.



Схема 2. Синтез моноциклопропанированного 5-метилен-2-норборнена.



Схема 3. Гидрирование моноциклопропанированного 2-метиленнорборнана.



5-Метилен-2-норборнен (1) (5.3 г, 0.05 моль) растворяли в диэтиловом эфире (15 мл). Затем к раствору добавляли ацетат палладия(II) (56 мг, 0.25 ммоль, 0.005 экв.) и охлаждали до –15°С. К реакционной смеси по каплям добавляли эфирный раствор диазометана (200 мл, полученный из 18.0 г N-нитрозо-N-метилмочевины согласно описанной методике [16]). Раствор перемешивали в течение 2 ч при этой температуре, затем перемешивали при комнатной температуре (контроль ГХ) в течение 24 ч. После завершения реакции полученную смесь фильтровали через Celite и удаляли избыток растворителя в вакууме (схема 2).

Характеристикиполученногомоноци-клопропанированного2-метиленнорборнана(6-метилентрицикло[$3.2.1.0^{2,4}$]октана)(2).Выход 91%, 5.46 г, бесцветная жидкость; ¹Н ЯМР(400 МГц, CDCl₃, м.д.): δ 0.08–0.15 (м, 1Н), 0.50–0.54 (м, 1Н), 0.77–0.86 (м, 3Н), 1.04–1.06 (м, 1Н),1.99–2.01 (м, 3Н), 2.10–2.14 (м, 1Н), 2.34–2.37 (м,1H), 2.67–2.70 (м, 1Н), 4.61–4.65 (м, 1Н), 4.86–489(м, 1Н). ¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃, м.д.): δ 2.8, 14.3,15.2, 26.9, 36.1, 38.1, 44.5, 101.9, 155.4. МС (ЕІ; *m/z*,(интенсивность, %): 120, M⁺ (4 %); 79, C₆H⁺₇ (100%).

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

Гидрирование моноциклопропанированного 2-метиленнорборнана

Раствор моноциклопропанированного 2-метиленнорборнана (2) (5.4 г, 0.045 моль) в 15 мл пентана гидрировали в присутствии 80 мг Pd/C (1.5 мас. %) при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм. После завершения реакции реакционную смесь и отфильтровывали через слой диоксида кремния, а избыток пентана удаляли на роторном испарителе. Выход полученного 6-метилтрицикло[3.2.1.0^{2,4}]октана 5.3 г (3) (97%) (схема 3).

6-Метилтрицикло[3.2.1.0^{2,4}]октан (**3**) – бесцветная жидкость, состоящая из смеси двух изомеров. На спектрах ЯМР сигналы второго изомера представлены в скобках. ¹Н ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м.д.): δ –0.09 до –0.05 (–0.02–0.00 (м)) (м, 1Н), 0.39–0.42 (м, 1Н), 0.68– 0.72 (0.75–0.81 (м)) (м, 3H), 0.92–0.99 (м, 2H), 1.05 (0.91 (д, J_{HH} = 6.9 Гц)) (д, J_{HH} = 7.0 Гц, 3H), 1.70–1.74 (1.55–1.58 (м)) (м, 1H), 1.91–1.95 (1.62–1.65 (м)) (м, 1H), 2.06 (1.89 (с)) (с, 1H), 2.19 (с, 1H); ¹³С ЯМР (100 МГц, CDCl₃, м.д.): δ 0.8 (2.5), 9.1 (14.86), 14.88 (15.7), 16.8 (21.2), 28.6 (23.3), 36.2 (36.5), 37.1 (36.7), 38.0 (40.0), 40.3 (42.3). МС (ЕІ, *m/z* (интенсивность, %)): 122, M⁺ (2 %); 79, C₆H⁺₇ (100%).



Рис. 1. ¹Н (а) и ¹³С (б) ЯМР-спектры соединения 6-метилтрицикло[3.2.1.0^{2,4}]октана (**3**) (CDCl₃).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

5-Метилен-2-норборнен (1) был синтезирован согласно литературной двухстадийной методике, включающей в себя реакцию Дильса–Альдера между

аллилбромидом и циклопентадиеном с последующим элиминированием в основных условиях. В результате исходный 5-метилен-2-норборнен (1) был получен с хорошим выходом (55% за две стадии).

Соединение	Плотность, г/см ³ (20°С)	Температура замерзания, °С	Ссылки
	0.8572	<-60	[14]
$\sqrt{\frac{2}{2}}$	0.9338	<-60	Данная работа
$\sqrt{\frac{3}{3}}$	0.9139	<-60	Данная работа
(JP-10)	0.9316	<-60	[2]

Таблица 1. Свойства исследуемых производных 5-метилен-2-норборнена в сравнении со свойствами родственных соединений – 2-этилнорборнана и JP-10

Поскольку одним из способов увеличения плотности и объемной теплоты сгорания углеводородов является введение в их структуру малых напряженных циклов, мы решили исследовать реакцию каталитического циклопропанирования 5-метилен-2-норборнена (1) диазометаном. Было обнаружено, что данная реакция в присутствии ацетата палладия(II) позволяет селективно получать моноциклопропанированный 2-метиленнорборнан (2) с выходом близким к количественному. Реакция протекала без образования побочных продуктов, при этом в реакцию вступала только норборненовая двойная связь, тогда как экзоциклическая двойная связь осталась нетронутой. Мы предполагаем, что образование моноциклопропанированного продукта связано с тем, что электронодонорные олефины являются не очень хорошими субстратами для реакции каталитического циклопропанирования [17].

Ввиду того, что полученное соединение 2 содержало одну двойную связь, его необходимо было прогидрировать, так как кратные связи склонны вступать в различные реакции, что сказывается на стабильности таких соединений. Оказалось, что циклопропанированный 2-метиленнорборнан

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

(2) может быть селективно прогидрирован в присутствии Pd/C как катализатора при комнатной температуре и давлении водорода 1 атм, при этом циклопропановый фрагмент не вступает в реакцию в данных условиях. После гидрирования целевой продукт (3) был выделен в виде смеси двух изомеров: эндо- и экзо-изомеров. Строение новых соединений было подтверждено с помощью ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии (рис. 1).

Синтезированные целевые соединения были изучены на предмет соответствия требованиям, предъявляемым к современным авиационным топливам. Полученные целевые углеводороды представляли собой прозрачные и бесцветные жидкости при комнатной температуре с высокой температурой кипения (выше 150°С при атмосферном давлении) и низкой температурой замерзания (ниже –60°С). Значения температур застывания и плотностей для полученных соединений 2 и 3 в сравнении со свойствами родственных углеводородов представлены в табл. 1.

Плотность для соединения **3** была измерена в температурном диапазоне от +10 до +60°C; при этом наблюдалась линейная зависимость плотно-



Рис. 2. Зависимость плотности соединения моноциклопропанированного 2-метиленнорборнана (**3**) от температуры.

сти от температуры в данном температурном диапазоне. В связи с техническими возможностями плотномера указанная плотность при –40°С является расчетной (рис. 2). Для исследуемых углеводородов была обнаружена высокая плотность, сопоставимая с плотностью JP-10 при аналогичных условиях. При этом плотность непредельного соединения 2 оказалась выше, чем у насыщенного углеводорода 3.

Теплота сгорания также является одним из ключевых параметров, определяющих возможность использования исследуемых углеводородов в качестве реактивного топлива. Теплоты сгорания синтезированных соединений измеряли с помощью калориметрической бомбы. Соответствующие значения низшей массовой удельной теплоты сгорания (кДж/кг, $Q_{\rm m}^{\rm L}$), низшей объемной теплоты сгорания (кДж/л, Q_v^L) для исследуемых углеводородов представлены в табл. 2 в сравнении со свойствами родственных углеводородов. Наибольшее значение массовой удельной теплоты сгорания было получено для насыщенного углеводорода 3, с более высоким соотношением Н/С. Более того, массовая удельная теплота сгорания соединения 3 была существенно выше, чем у JP-10, но из-за более низкой плотности (0.914 для 3 против 0.931 для JP-10) данное производное 5-метилен-2-норборнена обладало более низким значением объемной те-

Таблица 2. Энергетические характеристики исследуемых углеводородов на основе 5-метилен-2-норборнена в сравнении со свойствами родственных соединений – 2-этилнорборнана и JP-10

Соединение	Эмпирическая формула	Соотношение Н/С	$\Delta H_{ m ofp}^0$, кДж/моль	$Q_{\mathrm{m}}^{\mathrm{L}}$, кДж/кг	$Q_{ m v}^{ m L}$, кДж/л	Ссылка
	C ₉ H ₁₆	1.78	-239.3±0.2	42470±28	36340±28	[14]
2	C ₉ H ₁₂	1.33	52.4±0.6	42210±21	39415±22	Данная работа
$\sqrt{\frac{3}{3}}$	C ₉ H ₁₄	1.56	-18.2±2.7	42950±14	39250±35	Данная работа
(JP-10)	C ₁₀ H ₁₆	1.60	-171.0	42100	39400	[2]

плоты сгорания. В то же время, у обоих синтезированных углеводородов значения объемной теплоты сгорания были существенно выше по сравнению с 2-этилнорборнаном. Полученный результат подтверждает гипотезу о том, что наличие циклопропанового фрагмента в молекуле углеводорода благоприятно сказывается на его энергетических характеристиках.

Таким образом, в рамках данного исследования нам удалось получить два новых перспективных жидких углеводорода, обладающих высокой плотностью энергии и низкими температурами замерзания. Соответствующие углеводороды были синтезированы с хорошими выходами из коммерчески доступного дициклопентадиена с использованием простых органических реакций, таких как реакция Дильса-Альдера и каталитическое циклопропанирование диазометаном. Систематически изучены основные физико-химические свойства, в том числе плотности, температуры замерзания, и теплоты сгорания полученных углеводородов. Полученные напряженные алициклические углеводороды обладали низкими температурами замерзания наряду с высокой плотностью (до 0.9338 г/см³) и повышенной объемной теплотой сгорания. Принимая во внимание доступность исходных материалов и простоту применяемых синтетических подходов, синтезированные углеводороды можно рассматривать как новые перспективные кандидаты для использования в качестве жидкого топлива в двигателях современных аэрокосмических транспортных средств.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зарезин Данил Петрович, науч. сотрудник, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8627-7323

Рудакова Марина Андреевна, инженер, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9114-6165

Самойлов Вадим Олегович, научный сотрудник, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2455-8765

Султанова Мадина Утимуратовна, и.о. младшего научного сотрудника, ORCID: https://orcid. org/0000-0003-1588-3486

Максимов Антон Львович, директор ин-та, профессор, чл.-кор. РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9297-4950

Бермешев Максим Владимирович, зав. лабораторией, к.х.н. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3333-4384

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 20-73-00355).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang X., Pan L., Wang L., Zou J.-J. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 180. P. 95–125. https://doi. org/10.1016/j.ces.2017.11.044
- Chung H.S., Chen C.S.H., Kremer R.A., Boulton J.R., Burdette G.W. Recent developments in high-energy density liquid hydrocarbon fuels. // Energy & Fuels. 1999. V. 13. № 3. P. 641–649. https://doi.org/10.1021/ ef980195k
- 3. Грингольц М.Л., Дементьев К.И., Кадиев Х.М., Максимов А.Л., Финкельштейн Е.Ш. Химическая переработка отходов полимеров в моторные топлива и нефтехимическое сырье (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 464–475. https://10.31857/ S002824212004005X [Gringolts M.L., Dement'ev K.I., Kadiev Kh.M., Maksimov A.L., Finkel'shtein E.Sh. Chemical conversion of polymer wastes into motor fuels and petrochemical raw materials (a review). // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 7. P. 751–761]
- Azkaar M., Vajglová Z., Mäki-Arvela P., Aho A., Kumar N., Palonen H., Eränen K., Peurla M., Kulikov L.A., Maximov A.L., Mondelli C., Pérez-Ramírez J., Murzin D. Yu. Hydrocracking of hexadecane to jet fuel components over hierarchical Ru-modified faujasite zeolite // Fuel. 2020. V. 278. № 15. P. 118193. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118193
- Langlois A., Lebel O. To Cyclopropanate or Not To Cyclopropanate? A look at the effect of cyclopropanation on the performance of biofuels // Energy & Fuels. 2010.
 V. 24. P. 5257–5263. https://doi.org/10.1021/ef100884b
- 6. Шорунов С.В., Пискунова Е.С., Петров В.А, Быков В.И., Бермешев М.В. Селективное гидрирование 5-винил-2-норборнена до 2-винилнорборнана // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 712–719. https:// doi.org/10.1134/S0028242118060126 [Shorunov S.V., Piskunova E.S., Petrov V.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V. Selective hydrogenation of 5-vinyl-2-norbornene to 2-vinylnorbornane // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58.

№ 12. P. 1056–1063. https://doi.org/10.1134/ S0965544118120125]

- Петрухина Н.Н., Максимов А.Л. Физико-химические и эксплуатационные свойства нафтено-ароматических реактивных и дизельных топлив, получаемых гидрогенизационной переработкой высокоароматических фракций (обзор) // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 241–270. https://doi.org/10.7868/ S0028242118030012 [*Petrukhina N.N., Maksimov A.L.* Physicochemical Properties and Performance Characteristics of Naphthenoaromatic Jet and Diesel Fuels Obtained by Hydrotreating of Highly Aromatic Fractions // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 5. Р. 347– 374. https://doi.org/10.1134/S0965544118050146]
- Zarezin D.P., Rudakova M.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V. Metal chlorides supported on silica as efficient catalysts for selective isomerization of endotetrahydrodicyclopentadiene to exo-tetrahydrodicyclopentadiene for JP-10 producing // Fuel. 2021. V. 288. P. 119579. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2020.119579
- 9. Huang M.-Y., Wu J.-C., Shieu F.-S., Lin J.-J. Preparation of high energy fuel JP-10 by acidity-adjustable chloroaluminate ionic liquid catalyst // Fuel. 2011. V. 90 № 3. P. 1012–1017. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2010.11.041
- Huang M.-Y., Wu J.-C., Shieu F.-S., Lin J.-J. Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene over clay-supported chloroaluminate ionic liquid catalysts // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 315. № 1. P. 69–75. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.09.002
- 11. Khan A., Ali S.S., Chodimella V.P., Farooqui S.A., Anand M., Sinha A.K. Catalytic conversion of dicyclopentadiene

into high energy density fuel: a brief review. // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. V. 60. № 5. P. 1977–1988. https://doi. org/10.1021/acs.iecr.0c06168

- Li G., Hou B., Wang A., Xin X., Cong Y., Wang X., Li N., Zhang T. Making JP-10 superfuel affordable with a lignocellulosic platform compound // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 12154–12158. https://doi. org/10.1002/anie.201906744
- Oh C.H., Park D.I., Ryu J.H., Cho J.H., Han J. Syntheses and characterization of cyclopropane-fused hydrocarbons as new high energetic materials // Bull. Korean Chem. Soc. 2007. V. 28. P. 322–324. https://doi.org/10.5012/ bkcs.2007.28.2.322
- Shorunov S.V., Zarezin D.P., Samoilov V.O., Rudakova M.A., Borisov R.S., Maximov A.L., Bermeshev M.V. Synthesis and properties of high-energydensity hydrocarbons based on 5-vinyl-2-norbornene // Fuel. 2021. V. 283. P. 118935. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2020.118935
- Bermesheva E.V., Wozniak A.I., Andreyanov F.A., Karpov G.O., Nechaev M.S., Asachenko A.F., Topchiy M.A., Melnikova E.K., Nelyubina Y.V., Gribanov P.S., Bermeshev M.V. Polymerization of 5-alkylidene-2-norbornenes with highly active Pd–N-heterocyclic carbene complex catalysts: catalyst structure–activity relationships // ACS Catal. 2020. V. 10. № 3. P. 1663– 1678. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04686
- Arndt F. Diazomethane // Organic Syntheses. 1935. V. 15. P. 3. https://doi.org/10.15227/orgsyn.015.0003
- Denmark S. E., Stavenger R.A., Faucher A.-M., Edwards J. P. Cyclopropanation with diazomethane and bis(oxazoline)palladium(II) Complexes // J. Org. Chem. 1997. V. 62. P. 3375–3389.

УДК 665.658.62

КИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

© 2021 г. Н. А. Самойлов^{1,*}

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062 Россия *E-mail: naum.samoilow@yandex.ru

> Поступила в редакцию 6 апреля 2021 г. После доработки 18 мая 2021 г. Принята к публикации 2 июля 2021 г.

Рассмотрены принципы математического моделирования многокомпонентных реакционных систем на примере процесса гидроочистки дизельного топлива. Исходное сырье, содержащее большое количество сераорганических компонентов с позиций повышения уровня адекватности модели и точности расчетов может характеризоваться содержанием общей серы в целом (а), содержанием общей серы в псевдокомпонентах в исходном сырье или его узких фракциях (б), концентрацией индивидуальных сераорганических веществ (в). Показано, что в случаях (а) и (б) понятие константы скорости реакции как постоянной величины, характеризующей физико-химический процесс,вырождается и в расчетах следует рассматривать ее как кинетическую характеристику, учитывающую неоднородность химического процессаво времени. Приведены примеры расчетов кинетической характеристики процессов гидроочистки для ряда вариантов модельного и реального сырья и дан анализ изменения кинетической характеристики во времени процесса.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, сераорганические примеси, константа скорости реакции, кинетическая характеристика, псевдокомпоненты, математическое моделирование

DOI: 10.31857/S0028242121050105

Особенность протекания химических реакций в многокомпонентных системах, в частности, в нефтехимических процессах, заключается в большом числе взаимодействующих веществ, что существенно осложняет математическое моделирование массообменных и реакционных процессов химической технологии. Часто для сложной реакции возможны одновременно несколько траекторий процесса от набора исходных компонентов до получения конечного продукта, что дополнительно увеличивает число компонентов, формирующих реакционную смесь. Даже в тех случаях, когда в химическом процессе участвуют не все молекулы исходного сырья, математическое моделирование осложняется необходимостью использования большого объема исходной информации, требующего выполнения такого количества исходных экспериментов, что их невозможно реализовать из-за стоимости или длительности предварительных опытов. В связи с этим, при математическом моделировании таких процессов, как каталитический и термический крекинг, гидроочистка топлив, риформинг, коксование остатков, окисление битума, весь сложный химический процесс рассматривается чаще всего как некая условно простая мономолекулярная химическая реакция псевдопервого порядка; кинетика такой реакции описывается классическим уравнением, учитывающим конверсию исходного сырья [1-3] и позволяющим рассчитать константу скорости реакции k как:

$$k = \frac{\ln(C_0/C)}{\tau},\tag{1}$$

где C_0 и C – соответственно совокупная концентрация исходных компонентов в сырье и их концентрация в продуктах к моменту времени протекания реакции τ .

Рассчитанная по уравнению (1) константа скорости объединения протекающих реакций достаточно условна и носит эффективный характер; ее правильнее записывать как $k_{эф}$, поскольку численное значение константы скорости опосредовано учитывает все допущения, неизбежно принимаемые при расчете кинетики процесса:

 постоянство скоростей локальных струй потока и гидродинамический режим идеального вытеснения в реакторе;

 стационарность процесса в течение проведения всего эксперимента;

 – кавазигомогенность двухфазного или трехфазного потока в реакторе;

 постоянство активности катализатора в каталитическом эксперименте.

Даже в тех случаях, когда в работе рассматривается несколько реакций, протекающих в моделируемой системе, приводимые уравнения носят сугубо теоретический характер [4], учитывают интегральные характеристики процесса [5] или его макрокинетику [6].

Во всех случаях математического моделирования многокомпонентных систем базовой проблемой является формирование состава исходного сырья по реагирующим компонентам. Формирование состава исходного сырья должно быть:

во-первых, в достаточной степени адекватным исходному сырью процесса и траекториям химизма его превращения;

во-вторых, не чрезмерно трудоемким при экспериментальном определении физико-химических характеристик многочисленных частных реакций (константы скорости реакций, энергии активации реакций, предэкспоненциальные коэффициенты и т.д.).

В настоящей статье эта задача рассматривается на примере процесса гидроочистки дизельного топлива.

Пока требования к качеству дизельного топлива оставались низкими, грубая гидроочистка с приемлемой точностью описывалась как некая обобщенная квазигомогенная реакция первого порядка с константой скорости, определяемой по изменению содержания общей серы в гидрогенизате во времени (см. уравнение 1). По мере ужесточения требований к качеству дизельного топлива и снижения уровня допустимого содержания серы потребовалось существенно увеличить время контакта очищаемого топлива с катализатором и, как следствие, объем катализатора, загружаемого в реактор гидроочистки, что привело к переходу от однореакторной схемы процесса к многореакторной (чаще всего двухреакторной) с параллельно или последовательно работающими аппаратами [7]. Подобная ситуация требует при математическом моделировании процесса гидроочистки перехода от формального определения содержания серы в сырье к достаточно корректному учету состава топлива по гидрируемым сераорганическим соединениям из-за того, что скорость гидрирования различных компонентов уменьшается в ряду меркаптаны > сульфиды > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены.

На эффективность гидроочистки дизельного топлива существенно влияет не только принадлежность гидрируемого компонента к соответствующему классу сераорганики, но и его концентрация в сырье. В работе [8] выполнен анализ этой ситуации на примере расчета ряда вариантов процесса гидроочистки модельного дизельного топлива с содержанием общей серы 1000 ррт, но с различным содержанием легко- и трудногидрируемых компонентов с константами скорости реакции соответственно 20 и 5 ч⁻¹. Показано, что по мере увеличения концентрации трудногидрируемого серосодержащего компонентов в сырье роль вещества, лимитирующего качество очистки дизельного топлива, может постепенно переходить от легкогидрируемого к трудно гидрируемому компоненту.

Можно рассмотреть три основных направления детализации состава сырья гидроочистки при математическом моделировании этого процесса.

Первое направление, наиболее строгое в теоретическом отношении, – попытка идентификации достаточно представительного набора сераорганических соединений дизельного топлива и разработка банка данных возможных маршрутов реакций [9, 10]. Например, в работе [10] приводится характеристика 38 реакций гидрирования сераорганических компонентов (от меркаптанов до дибензотиофенов), входящих в дизельное топливо. Однако, если учесть, что в составе дизельной фракции может находиться большое число сераорганических сое-

668

динений (более 300 [11]), то для решения конкретной задачи приходится выполнять многочисленные предварительные кинетические эксперименты для получения физико-химических характеристик реакций, необходимых для моделирования процесса, в первую очередь, констант уравнения Аррениуса, которые не могут служить справочными данными, поскольку существенно различаются у различных авторов в силу особенностей моделей кинетики и свойств катализатора и исходного сырья [12–14]. Это направление достаточно сложно реализовать из-за микроконцентраций многих сераорганических веществ в реакционной смеси, что требует использования дорогостоящих препаратов и прецизионного аналитического инструментария.

Второе, менее затратное направление заключается в объединении компонентов одной группы сераорганических веществ в условный псевдокомпонент, но при этом рассчитываемые константы, как уравнения Аррениуса, так и сами константы скорости реакции, носят уже не только эффективный, но и условный характер, а формируемые группировки компонентов весьма произвольны [10, 15, 16-19]. Основные недостатки этого направления: произвольность и субъективность формирования псевдокомпонентов; необходимость идентификации отдельных групп сераорганических компонентов и их концентрации в сырье, а также в продуктах реакции при исследовании кинетики гидроочистки дизельного топлива для расчета условных эффективных констант скорости реакции гидродесульфуризации псевдокомпонетов, что также требует большого объема предварительных экспериментов.

Более удобен при математическом моделировании гидроочистки дизельного топлива третий вариант характеристики сырья: сырье разделяется на узкие фракции, в каждой из которых совокупность сераорганических веществ рассматривается как псевдокомпонент [20, 21]. Концентрацию псевдокомпонента в узкой фракции можно определить по анализу на общую серу, что существенно упрощает стадию предварительной экспериментальной проработки процесса по сравнению с вторым вариантом. Третий вариант формирования модели сырья необходим прежде всего при разработке перспективного процесса гидроочистки с предварительным фракционированием сырья на две широкие фракции с их последующем раздельным гидрированием.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использован метод математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива при использовании новой формы представления сырья по удаляемым примесям по принципу формирования псевдокомпонента как совокупности сераорганических компонентов, находящихся в узких фракциях исходного дизельного топлива.

Объектом исследования являлась сформированная по приведенным в литературных материалах сведениях база данных по кинетике гидроочистки дизельного топлива на лабораторных и пилотных установках, позволяющая рассчитать константу скорости реакции гидродесульфуризации k по уравнению (1).

При расчетном анализе процесса гидроочистки использовался также близкий по параметрам к реальному сырью гидроочистки ряд вариантов модельного сырья, в котором сераорганические компоненты были представлены 10 псевдокомпонентами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным параметром, позволяющим выполнять математическое моделирование процесса гидроочистки, является константа скорости реакции гидродесульфуризации индивидуального компонента или псевдокомпонента, характеризующего в той или иной форме совокупность ряда сераорганических веществ в сырье гидроочистки или его узкой фракции. Сложность трехфазного процесса гидроочистки привела к тому, что его кинетика обычно рассматривается относительно достаточно условной объемной скорости подачи сырья v по отношению к объему катализатора (ОСПС) в ч⁻¹, однако в обсуждаемых расчетах для наглядности кинетика процесса будет анализироваться по обессериванию сырья за конкретное условное время контакта сырья с катализатором $\tau = 1/v$.

При приборном исследовании и математическом моделировании реакционных сложных многокомпонентных систем преимущественно процесс исследуется при постоянном времени контакта сырья с катализатором с расчетом константы скорости реакции гидроочистки сырья как по-

САМОЙЛОВ

Фракция дизельного топлива, °С	Температура, °С	Давление, МПа	Кратность циркуляции водородсодержащего газа, нм ³ /м ³	ОСПС, ч ⁻¹	Содержание общей серы, ррт	Литература
155-354	360	6.4	0.84 ^a	œ	5752	[9]
				1	870	
				2	1177	
				3	1979	
				4	2280	
				5	2708	
180-300	360	4.0	200	œ	9200	[23]
				1	150	
				2	250	
				3	400	
				4	500	
				5	600	
				6	700	
				7	900	
180-360	360	4.0	200	x	11700	[23]
				2	1100	
				3	1300	
				4	1600	
				5	1800	
				6	2200	
300-360	360	4.0	200	œ	14700	[23]
				1	1400	
				2	2500	
				3	3700	
				4	5000	
Газойль	350	2,5	100	00	1100	[24]
				1	440	L J
				2	473	
				3	495	
				15	1045	

Таблица 1. Зависимость содержания общей серы в гидрогенизате от удельного объемного расхода сырья при гидроочистке фракций дизельного топлива

^а Размерность параметра, мас. %.

стоянной характеристики процесса [22]. Однако в немногочисленных исследованиях, выполненных при варьировании времени контакта реакционной смеси с катализатором, наблюдаются ситуации, противоречащие классическим подходам – константа скорости реакции изменяется в ходе процесса. Ниже приводятся некоторые подобные обобщенные литературные данные по исследованиям гидроочистки дизельного топлива, когда рассматривалось изменение содержания общей серы в гидрогенизате при постоянстве всех параметров процесса кроме объемной скорости подачи сырья v (табл. 1). При увеличении v вполне закономерно происходило увеличение концентрации серы в нарабатываемом гидрогенизате, однако при этом наблюдалось не постоянство расчетной по уравнению (1) эффективной константы скорости $k_{эф}$ реакции гидродесульфуризации, а ее существенное возрастание при уменьшении времени контакта сырья с катализатором (рис. 1), причем это изменение носит системный характер и не является следствием погрешности эксперимента [23]. При этом

670



Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости реакции $k_{3\phi}$ от времени контакта гидроочищаемого продукта с катализатором: а – фракция 180–300°С; б – фракция180–360°С; в – фракция 300–360°С по [23] (кривые: температура гидроочистки l - 360°С, 2 - 350°С, 3 - 340°С); г – фракция 155–354°С по [9] (4) температура гидроочистки – 360°С), 5 - лигроин по [24] (температура – 360°С). Точки – опытные данные соответствующих авторов.

расчетные значения $k_{3\phi}$ для различных фракций дизельного топлива по мере утяжеления фракций и концентрирования в них наиболее трудногидрируемых сераорганических веществ уменьшается, что полностью согласуется с теоретическими представлениями о специфике гидроочистки дизельного топлива.

В целом для всех рассмотренных в табл. 1 примерах значения эффективной константы скорости реакции $k_{э\phi}$ лежат в пределах 4–16 (рис. 1), что достаточно хорошо согласуется с данными работы [25], в которой значения констант скорости реакции гидродесульфуризации для циклических сера-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

органических компонентов определены от 15 ч⁻¹ для бензотиофена до 0.42 ч⁻¹ для триметилдибензотиофена. Можно также предполагать, что значения $k_{3\phi}$ для более активно гидрируемых сульфидов будут существенно больше, чем 16 ч⁻¹. Так в [26] при гидроочистке смеси дизельной фракции и рапсового масла при времени контакта 0.5 ч, соотношении водород:сырье = 600, давлении 4 МПа, температуре 340 осконстанта $k_{3\phi}$ составляла от 18 до 24 ч⁻¹, а при очистке дизельного топлива доходила до 44 ч⁻¹.

Наблюдаемое изменение константы $k_{3\phi}$ во времени процесса позволяет считать, что химизм

Номер	Константа скорости	Содержание сераорганики в псевдокомпоненте, ррт			
псевдокомпонента	реакции, ч ⁻¹	вариант 1	вариант 2	вариант 3	вариант 4
1	19	1000	3000	100	300
2	17	1000	2000	200	500
3	15	1000	1500	300	1000
4	13	1000	1000	400	1200
5	11	1000	900	600	2000
6	9	1000	600	900	2000
7	7	1000	400	1000	1200
8	5	1000	300	1500	1000
9	3	1000	200	2000	500
10	1	1000	100	3000	300

Таблица 2. Характеристика вариантов модельного сырья гидроочистки

процесса гидроочистки в целом должен характеризоваться не вырождающимися по сущности константами скорости реакции, а переменными по величине кинетическими характеристиками *K*, изменяющимися в ходе процесса

Парадокс непостоянства параметра, рассчитываемого формально как константа скорости реакции гидродесульфуризации, ставит три задачи:

а) анализ особенностей непостоянства во времени величины $k_{2\Phi}$;

б) формирование математической модели варьируемости $k_{3\phi}$ во времени;

в) оценка условий постановки эксперимента для адекватной оценки $K(\tau)$.

Анализ особенностей изменения во времени величины k_{эф} на базе расчетов гидроочистки модельного сырья

Математическая модель гидрируемости индивидуальных сераорганических компонентов в псевдокомпоненте или псевдокомпонентов в исходном сырье гидроочистки имеет вид

$$\frac{dC_{S1}}{d\tau} = -k_{3\phi 1}C_{S1}$$

$$\frac{dC_{S2}}{d\tau} = -k_{3\phi 2}C_{S2}$$

$$\frac{dC_{Si}}{d\tau} = -k_{3\phi i}C_{Si}$$

$$\frac{dC_{Sm}}{d\tau} = -k_{3\phi m}C_{Sm}$$
(2)

$$C_{PS} = C_{S1} + C_{S2} + \ldots + C_{Sm},$$
(3)

$$\frac{dC_{PS}}{d\tau} = K(\tau)C_{PS},$$
(4)

где C_{Si} и $k_{3\phi i}$ – соответственно концентрация сераорганического *i*-го компонента и эффективная константа скорости *i*-ой реакции гидрогенолиза при известных *m* сераорганических компонентах в сырье гидроочистки или соответственно концентрация сераорганического *i*-го псевдокомпонента по общей сере и константа скорости *i*-ой реакции гидрогенолиза *i*-го псевдокомпонента при принятых *m* сераорганических псевдокомпонентах в сырье гидроочистки; C_{PS} – текущая концентрация сераорганики в гидрогенизате по общей сере; $K(\tau)$ – кинетическая характеристикав виде зависимости, формализующей изменение константы скорости гидрогенолиза по сере в целом $k_{эфS}$ во времени.

В реальной многокомпонентной реагирующей системе, в частности сераорганической, очевидно, что компоненты, участвующие в высокоскоростных реакциях, быстро выводятся из реакционной среды, благодаря чему на начальной стадии процесса при высокой начальной концентрации таких компонентов расчетные значения константы скорости реакции будут высокими, а затем начнут уменьшаться. В качестве примера рассмотрим расчет процесса обессеривания модельного дизельного топлива для четырех вариантов распределения состава сырья по сере при одинаковом содержанием общей серы 10000 ppm в сырье (табл. 2) при делении сырья на 10 узких фракций, в каждой из



Рис. 2. Изменение содержания общей серы в гидрогенизате и сераорганических псевдокомпонентах в процессе гидроочистки модельного сырья различного состава: а – вариант 1; б – вариант 2; в – вариант 3; г – вариант 4. Линии 1, 2,..., 10 – содержание общей серы в соответствующих номерах псевдокомпонентов (в узких фракциях); 11 – содержание общей серы в гидрогенизате; 12 – допустимое содержание серы в очищенном дизельном топливе.

которой сформирован сераорганический псевдокомпонент; диапазон констант скоростей реакций гидродесульфуризации псевдокомпонентов принят от 1 до 19. Поскольку кривая истинных температур кипения фракций дизельного топлива практически линейна, то при формировании псевдокомпонентов по равнотемпературным узким фракциям принят линейный характер распределения констант скоростей реакции гидродесульфуризации по псевдокомпонентам. Так как в сырье гидроочистки из

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

нефтей различных месторождений встречаются разнообразные виды распределения сераорганики, то в первом варианте рассмотрено равномерное распределение сераорганики по всем псевдокомпонентам, во втором – параболическое изменение распределения с концентрированием ее легкогидрируемых компонентов в низкокипящих узких фракциях, в третьем – параболическое распределение с концентрированием трудногидрируемых компонентов в высококипящих узких фракциях, в



Рис. 3. Зависимость кинетической характеристики от времени гидроочистки (а) при различной функции распределения содержания общей серы в псевдокомпомпонентах сырья по табл. 2 (б): *1* – равномерное распределение (вариант 1); *2* – параболическое распределение (вариант 2); *3* – параболическое распределение (вариант 3); *4* – синусоидальное распределение (вариант 4).

четвертом – близкое к синусоидальному с максимумом концентрации сераорганики в средних узких фракциях, что по сути качественно охватывает все потенциально возможные варианты распределений сераорганических компонентов в сырье гидроочистки.

Расчет кинетики гидроочистки модельных смесей выполнялся до достижения остаточного содержания общей серы в псевдокомпоненте 0.1–1 ppm при допустимом содержании серы в очищенном гидрогенизате10 ppm.

На основе уравнения (3)

$$C_{\rm S}(\tau) = C_{\rm S0} e^{-K(\tau)\tau} = \sum_{i=1}^{l=m} C_{\rm S0i} e^{-k_{\rm effi}\tau} = \aleph,$$
(5)

тогда

$$K(\tau) = \left(\ln C_{\rm S0} - \ln\aleph\right)/\tau. \tag{6}$$

В уравнениях (5), (6): \aleph – численное значение текущей концентрации сераорганики в гидрогенизате, рассчитываемое как $C_{\rm S}(\tau)$; $C_{\rm S0}$ и $C_{\rm S0i}$ – исходное содержание сераорганики по общей сере в сырье и псевдокомпонентах. Результаты расчетов $C_{\rm S}(\tau)$ и $K(\tau)$; приведены на рис. 2 и рис. 3.

Расчеты показали, что во всех рассмотренных случаях глубокая гидроочистка дизельного топлива лимитируется наиболее трудно гидрируемым псевдокомпонентом, при этом для достижения необходимой глубины гидродесульфуризации дизельного топлива до 10 ррт концентрация каждого сераорганического псевдокомпонента в гидрогенизате должна быть меньше 10 ррт и необходимое время контакта очищаемого дизельного топлива с катализатором в зависимости от распределения сераорганики в исходном сырье может изменяться в 1.5-2 раза. Изменение кинетической характеристики $K(\tau)$ во времени гидроочистки носит асимптотический характер и стремится к значению константы скорости реакции наиболее трудногидрируемого компонента или псевдокомпонента. На форму зависимости $K(\tau) = f(\tau)$ существенное значение имеет закономерность распределения концентрации сераорганических веществ в исходном сырье (рис. 3), при этом пропорциональное изменение концентраций этих веществ даже в широком диапазоне значений не влияет на величину кинетической характеристики (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость кинетической характеристики от времени гидроочистки (а) по варианту 4 (табл. 2) при инвариантном распределении содержания общей серы в псевдокомпомпонентах сырья (б): *1* – 50000 ppm; *2* – 10000 ppm; *3* – 2000 ppm.

Формирование эмпирической математической модели варьируемости k_{эф} во времени для модельного сырья

Анализ особенностей гидроочистки модельного сырья позволяет сделать вывод, что в широком диапазоне распределения концентрации сераорганики по псевдокомпонентам (табл. 2) независимо от необходимого времени гидроочистки, начиная от времени около двух часов, кривая изменения концентрации общей серы в гидрогенизате асимптотически стремится к линии концентрации наиболее трудно гидрируемого компонента (рис. 2), а кинетическая характеристика определяется при этом значениями констант скоростей реакции наиболее трудногидрируемых компонентов. Зависимость кинетической характеристики $K(\tau)$ от времени процесса тво всех рассматриваемых случаях может быть описана уравнением вида:

$$K(\tau) = \frac{A}{1+B\tau},\tag{7}$$

где А и В – коэффициенты.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

Для расчета коэффициентов А и В использованы многочисленные расчетные значения $K(\tau)$, полученные по уравнению (6) для четырех вариантов процесса гидроочистки модельного сырья. При решении задачи были учтены особенности проведения реальных исследований процесса гидроочистки дизельного топлива, когда в реактор загружается всего 5–10 см³ катализатора и трудно обеспечивать подачу реагентов в микроколичествах (например, при продолжительности реакции 2 ч в реактор необходимо подавать всего 2.5-5 см³ дизельного топлива в час при гарантировании стационарности процесса) и исследователи выполняют эксперименты обычно только при одной-двух скоростях подачи сырья. В связи с этим пришлось отказаться от обработки массивов значений $K(\tau) = f(\tau)$, обобщенных на рис. 3, методом наименьших квадратов, обеспечивающим наиболее достоверный расчет коэффициентов А и В, а рассчитывать значения коэффициентов A и B только по двум значениям $K(\tau)$ при произвольных значениях т при продолжительности опыта не более одного часа для нескольких вариантов исходных данных, рассчитанных по (6),

САМОЙЛОВ

Метод расчета	A	В	Значения $K(\tau)$, ч ⁻¹ , для времени реакции, ч							
			0	0.1	0.2	0.5	1	2	3	4
Вариант сырья 1 по табл. 2										
Кинетика по уравнению (6)	_	-	-	8.40	7.06	5.60	3.16	2.15	1.77	1.58
Аппроксимация по	24.57	6.77	24.57	14.54	10.43	5.60 ^a	<i>3.16</i> ^a	1.68	1.15	0.87
уравнению (7)	8.54	1.05	8.54	7.73	7.06	5.60	4.16	2.75	2.05	1.64
	9.60	1.86	9.60	8.40	7.46	5.60	3.95	2.48	1.81	1.43
	10.37	2.36	10.37	8.40	7.06	4.77	3.09	1.82	1.29	0.99
Вариант сырья 2 по табл. 2										
Кинетика по уравнению (6)	-		-	13.53	12.14	8.33	5.32	3.78	2.34	
Аппроксимация по	19.18	2.60	19.18	15.21	12.61	8.33	5.32	3.08	2.17	1.68
уравнению (7)	17.46	2.19	17.46	14.32	12.14	8.33	5.46	3.24	2.30	1.78
	16.03	1.85	16.03	13.53	11.70	8.33	5.62	3.41	2.45	1.90
	17.86	2.35	17.86	14.45	12.14	8.19	5.32	3.15	2.21	1.74
Вариант сырья 3 по табл. 2										
Кинетика по уравнению (6)	-	_	-	4.47	3.86	2.82	2.10	1.59	1.40	1.30
Аппроксимация по	4.29	1.04	4.29	3.88	3.55	2.82	2.10	1.39	1.03	0.83
уравнению (7)	5.12	1.04	5.12	4.40	3.86	2.82	1.96	1.20	0.86	0.68
	5.23	1.71	5.23	4.47	3.89	2.82	1.92	1.18	0.85	0.66
	5.30	1.87	5.30	4.47	3.86	2.74	1.84	1.16	0.80	0.62
Вариант сырья 4 по табл. 2										
Кинетика по уравнению (6)	-	_	-	9.54	8.31	6.22	4.24	2.73	2.16	1.90
Аппроксимация по	11.67	1.75	11.67	9.92	8.64	6.22	4.24	2.16	1.86	1.45
уравнению (7)	10.70	1.44	10.70	9.35	8.31	6.22	4.38	2.75	2.00	1.58
	11.00	1.54	11.00	9.54	8.41	6.22	4.33	2.27	1.96	1.53
	11.02	1.55	11.02	9.54	8.31	6.20	4.32	2.25	1.95	1.52

Таблица 3. Сопоставление кинетических характеристик, рассчитанных по кинетике гидроочисткии аппроксимируемых уравнением (7)

^а при аппроксимации $K(\tau) = f(\tau)$ по (7) для расчета коэффициентов *A* и *B* использовались два значения $K(\tau)$ из расчета кинетики по (6), отмеченные жирным шрифтом.

например при базовом времени контакта 0.5 и 1 ч, 0.2 и 0.5 ч, 0.1 и 0.5 ч, 0.1 и 0.2 ч. В табл. 3 занесены некоторые результаты аппроксимации зависимости $K(\tau) = f(\tau)$, рассчитанные по (7) для вариантов 1–4 по табл. 2.

Несмотря на некоторый разброс аппроксимируемых значений $K(\tau) = f(\tau)$, рассчитанных по уравнению (7) по различным парам исходных данных для определения величин коэффициентов *A* и *B*, корреляция между значениями $K(\tau)$, рассчитанными по уравнению кинетики (6) и аппроксимируемыми по (7) вполне приемлема (рис. 5). При этом сходимость между результатами кинетических расчетов гидроочистки по (6) и их аппроксимации по (7) по четырем вариантам использовавшегося модельного сырья процесса достигалась не только в зоне базовых точек, но и за их пределами.

Особенности формирования эмпирической математической модели варьируемости К(т) во времени для гидроочистки реального сырья

Была выполнена проверка возможности описания изменения кинетической характеристики $K(\tau)$ во временит при помощи уравнения (7) по данным гидроочистки реальных фракций дизельного топлива на пилотной установке, приведенным в [23]. На рис. 6 дано сравнение значений кинетических характеристик, полученных по опытным данным [23] при гидроочистке трех фракций дизельного топлива при 350°C на CoMo-катализаторе в ди-


Кинетическая характеристика, ч⁻¹, по модели

Рис. 5. Корреляция между значениями $K(\tau)$, рассчитанными по уравнению кинетики (6) и аппроксимируемыми по (7) для различных пар исходных данных по табл. 3 для четырех вариантов модельного сырья (точки ×, \circ , Δ и °).

апазоне условного времени контакта от 0.143 до 1 ч и рассчитанных по уравнению (6) с значениями $K(\tau)$, определенными по уравнению $K(\tau) =$ $A/(1 + B\tau)$, в котором численные значения коэффициентов А и В были определены для каждой кривой по двум точкам: значениям $K(\tau)$ для времени реакции 0.5 и 1 ч. При этом для фракции 180-300°С значенияА и В составили сответственно 22.68 и 4.66, для фракции 180-360°С - 22.0 и 8.99 и для фракции 300-360°С - 8.55 и 2.88. Как следует из материалов, приведенных на рис. 6, уравнение $K(\tau) =$ $A/(1 + B\tau)$, позволяет количественно и качественно рассчитывать изменение кинетической характеристики процесса гидроочистки во времени процесса. Необходимо отметить, что решение аналогичной задачи, когда $K(\tau)$ определялось по уравнению $K(\tau) = A/(1 + B\tau)$, в котором численные значения коэффициентов А и В вычислялись для другой пары базовых точек (времени реакции (0.333 и 1 ч вместо 0.5 и 1 ч), количественно совпадало с решением, приведенным на рис. 6, с погрешностью не более 2 отн. %. Коэффициент А уравнения (7) можно интерпретировать как константу скорости реакции наиболее легкогидририруемого компонента сырья, подвергающегося интенсивному превращению в

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021



Рис. 6. Зависимость кинетической характеристики гидроочистки дизельного топлива от времени процесса при температуре 350°С: *1* – фракция 180–300°С, *2* – фракция 180–360°С, *3* – фракция 300–360°С. Линии – расчет по (7); точки – обработка опытных данных [23]: • для *1*, о для *2*, ▲ для *3*.

первый момент контакта сырья с катализатором, поэтому значения коэффициентов *А* для гидрирования сырья гидроочистки (180–360°С) и его легкой фракции (180–300°С) достаточно близки (22.68 и 22.0).

Использование кинетических характеристик позволяет намного более точно рассчитывать кинетику гидроочистки, чем при использовании в математической модели единичной константы скорости реакции, полученной на основе достаточно произвольного эксперимента. Практическая инвариантность расчета кинетической характеристики по отношению к базовым точкам, по которым определяются значения коэффициентов *A* и *B*, позволяет корректировать математическую модель гидроочистки дизельного топлива при использовании псевдокомпонентов, заменяя в системе уравнений (2) выражение вида

$$\frac{dC_{\mathrm{S}i}}{d\tau} = -k_{\mathrm{s}\phi i}C_{\mathrm{S}i}$$

$$\frac{dC_{\mathrm{S}i}}{d\tau} = -\frac{A}{1+B\tau}C_{\mathrm{S}i},$$



Рис. 7. Изменение содержания общей серы в гидрогенизате во времени для гидроочистки фракций дизельного топлива 180–300°С (а), 180–360°С (б), 300–360°С (в), рассчитанное по единичным константам скорости реакции, определенным по опытным данным [23] для времени реакции 0.147 ч (1), 0.2 ч (2), 0.25 ч (3), 0.33 ч (4), 0.5 ч (5), и по кинетическим характеристикам (кривые (6) и \circ). • – опытные данные по [23], соответствующие кривым 1, 2, 3, 4, 5, 6.

а в случае моделирования гидроочистки по содержанию общей серы в сырье

$$\frac{dC_{\rm PS}}{d\tau} = -\frac{A}{1+B\tau}C_{\rm PS},$$

аналитическое решение задачи в последнем случае имеет вид

$$C(\tau) = C_0 e^{-\tau \frac{A}{1+B\tau}}.$$
(8)

Контрольный расчет процесса гидроочистки трех фракций дизельного топлива (180–360, 180– 300, 300–360°С) по исходным опытным данным [23] наглядно показывает, насколько учет кинетической характеристики по (8) вместо единичных констант скорости реакции повышает уровень валидации математического моделирования (рис. 7). Расчет кинетики обессеривания дизельного топлива на основе единичной константы скорости реакции, вычисленной по опытным данным на конкретный момент времени эксперимента, обеспечивает пересечение расчетной кинетической кривой с опытными данными только в единственной точке, принятой в качестве базовой для расчета эффективной константы скорости реакции.

Таким образом, результаты математического моделирования кинетики гидроочистки дизельного топлива свидетельствуют о том, что при невозможности детального представления состава дизельного топлива по сераорганическим компонентам как многокомпонентной сложной смеси и выражения его через псевдокомпоненты, объединяющие совокупность сераорганических компонентов в узких фракциях, переход от константы скорости реакции гидродесульфуризации к кинетической характеристике процесса позволяет существенно повысить уровень валидации математической модели процесса гидроочистки. Можно полагать, что рассмотренный прием решения задачи будет полезен и при моделировании других многокомпонентных реакционных систем нефтехимических процессов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Самойлов Наум Александрович, д.т.н., профессор, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-3690-7531

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Юсубов Ф. В., Халилов С.П. Математическое моделирование процесса коксования // Наука, техника, технологии (политехнический вестник). 2020. № 1. С. 454–457.
- 2. Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Назарова Г.Ю. Математическое моделированование процесса каталитического крекинга // Neftegaz.ru. 2019. № 9. С. 114–120.
- Шариков Ю.В., Титов О.В. Моделирование и управление процессами окисления битумов в колонных окислительных аппаратах непрерывного действия // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. № 4 (23). С. 81–84.
- Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Стебнева В.И., Шафран Т.А., Киселева С.В., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга // Катализ в промышленности. 2017. № 6. С. 477–486. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-477-486
- Швец В.Ф., Сусков Ю.П., Козловский Р.А., Луганский А.И., Горбунов А.В. Термоокислительный крекинг мазута. Исследование процесса в проточном реакторе // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10. С. 19–25.
- Доломатов М.Ю., Низамова Г.И., Хайрутдинова С.С. Особенности макрокинетики термолиза многокомпонентных углеводородных систем // Нефтегазовое дело. Электронный научный журн. 2015. № 4. С. 172–185. https//doi.org/10.17122/ ogbus-2015-4-172-185.
- Жилина В.А., Самойлов Н.А. Направления модернизации установок гидроочистки дизельного топлива // Нефтегазовое дело. Электронный научный журн. 2017. № 2. С. 90–109. https://doi.org/10.17122/ ogbus-2017-2-90-109.
- 8. Samoilov N.A. Mathematical modeling and optimization of diesel-fuel hydrotreating // Theor. Foundations of Chemical Eengineering. 2021. V. 55. № 1. P. 91–100. https//doi.org/10.1134/S0040579520060202
- 9. Li Hua, Yang Ginliang, Wang Jining. Kinetic study on liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors // China petroleum processing and petrochemical technology. 2015. V. 17. № 2. P. 1–8.
- Кривцова Н.И., Кривцов Е.Б., Иванчина Э.Д., Головко А.К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 640–644.
- 11. Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного

топлива // Известия Томского политехнического университета. 2012. № 3. С. 121–125.

- 12. Чузлов В.А., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Кривцова Н.И., Коткова Е.П. Интеллектуальная гидроочистка // Neftegaz.ru. 2020. № 9. С. 121–105.
- Акимов А.С., Морозов М.А., Федущак Т.А., Уймин М.А., Петренко Т.В., Восьмериков А.В., Журавков С.П. Гидродесульфирование дибензотиофена в присутствии массивных сульфидных катализаторов. Механизм реакций // Известия Томского политехнического университета. 2015. Т. 326. № 4. С. 91–98.
- Tataurshikov A., Ivanchina E., Krivtcova E., Syskina A. Mathematical modeling of die sel fuel hydrotreating // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2015. V. 21. № 1. P. 2046. https// doi.org/10.1088/1755-1315/27/1/012046
- Al-Zeghayer Y.S., Jibri B.Y. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co–Mo/γ-Al₂O₃ catalyst // J. of Engineering Research. 2006. V. 3. № 1. P. 38–45. https://doi. org/10.24200/tjer.vol3iss1pp38-42
- 16. Bannatham P., Teeraboonchaikul S., Patirupanon T., Arkardvipart W., Limtrakul S., Vatanatham T., Ramachandran P.A. Kinetic Evaluation of the hydrodesulfurization process using a lumpy model in a thin-layer reactor // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 17. P. 4878–4886. https://doi.org/10.1021/acs. iecr.6b00382
- Xun Tang, Shuyuan Li, Changtao Yue, Jilai He, JiliHou. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil // OilShale. 2013. V. 30. № 4. P. 517–535. https//doi.org/10.4028/www.scientific.net/ AMR.798-799.12
- Yachen Yin, Wenbin Chen, Guilian Wu, FengXin, Kang Qin, Yitao Lu, Le Zhang, Mingfeng Li. Kinetics towards mechanism and real operation for ultra-deep hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel // AIChE Journal. 2021. 18 Jan. First published: 18 January 2021.
- Charon-Revelin N., Dulot H., Lopez-Garcia C., Jose J. Kinetic modeling of vacuum gas oil hydrotreatment using a molecular reconstruction approach // Oil & gas science and technology. 2010. V. 66. № 3. P. 479–490. https//doi.org/10.2516/ogst/2010005
- 20. Samoilov N.A., Zhilina V.A. On the formation of organosulfur psevdo-components in the raw materials of the diesel fuel hydrotreating process // Progress in petrochemical science. 2020.V. 3. № 5. P. 380–381.
- 21. Самойлов Н.А., Жилина В.А. Принципы формирования сераорганических псевдокомпонентов при рас-

чете процесса гидроочистки дизельного топлива. // Башкирский химический журн. 2020. № 4. С. 42–48. https://doi.org/10.17122/bcj-2020-4-46-52

- 22. Кривцова Н.И., Иванчина Э.И., Занин И.В., Ландль Ю.И., Татаурщиков А.А. Кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракции нефти // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322. № 3. С. 83–86.
- Логинов С.А., Лебедев Б.Л., Капустин В.М., Луговской А.И., Курганов В.М., Рудяк К.Б. Разработка новой технологии процесса гидрообессеривания дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. №11. С. 67–74.
- Elfghi Fawzi M., Amin N.A.S. Parametric study of hydrodesulfurization andhydrodearomatization of gasoil in hydrotreating process over Co–Mo–S-catalyst using a pilot plant integral reactor // J. Teknologi. 2011. V. 56. P. 53–73.
- 25. Song C. An overviev of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catalysis to day. 2003. V. 86. P. 211–263. https//doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7
- 26. Vlasova E.N., Delly I.V., Nuzhdin A.I., Aleksandrov P.V., Gerasimov E.Yu., Aleshina G.I., Bukhtiyarova G.A. Catalytic properties of CoMo/Al₂O₃ sulfide catalysts in the hydrorefining of strait-run diesel fraction mixed with rapeseed oil // Kinetics and catalysis. 2014. V. 55. № 4. P. 481–491. https://doi.org/10.1134/S0023158414040144

УДК 665.663

ЭКСТРАКТИВНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА ИЗ НАФТЫ И КЕРОСИНА ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛАМИНА И АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

© 2021 r. Linhai Liu¹, Wenjing Xie¹, Xunzheng Liu¹, Hansun Fang², Yangping Wen³, Chenhua Shu^{1,*}

¹ School of Chemistry and Environmental Science, Shangrao Normal University, Shangrao, 334001 China
² School of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, 330045 China
³ Institute of Functional Materials and Agricultural Applied Chemistry, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, 330045 China

*E-mail: chenhuashu@hotmail.com

Поступила в редакцию 30 августа 2020 г. После доработки 30 ноября 2020 г. Принята к публикации 3 августа 2021 г.

Синтезирован ряд глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) на основе триэтиламина (ТЭА) и ароматических кислот, который испытан в процессе экстракции азотсодержащих соединений модельной нефтяной фракции. Структуру полученных ГЭР охарактеризовывали с помощью методов ЯМР и ИК-спектроскопии. Исследованы факторы, оказывающие влияние на эффективность процесса экстракции и коэффициент распределения азотсодержащих соединений. Производительность процесса в присутствии ТЭА/о-гидроксибензойной кислоты (*о*-ГБК) выше, чем при использовании ТЭА/бензойной кислоты (БК) и ТЭА/о-метилбензойной кислоты (*о*-МБК). Степень извлечения хинолина и индола при этом составляет 99.1 и 98.3% соответственно. Эффективность процесса практически не зависит от температуры и начального содержания связанного азота. Использование ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот позволяет легко регенерировать экстрагент. Их высокая эффективность при экстракции основных и нейтральных соединений азота обуславливает перспективность применения данных соединений в процессе деазотирования нафты, керосина и др. нефтяных фракций.

Ключевые слова: экстрактивная очистка, глубокий эвтектический растворитель, триэтиламин, ароматические кислоты

DOI: 10.31857/S0028242121050117

Соединения азота в нефтяных фракциях не только оказывают ингибирующее действие на катализаторы гидрообессеривания, но и приводят к загрязнению окружающей среды оксидами азота, которые образуются при горении топлива, поэтому в последние годы значительное внимание уделяется процессу деазотирования нефтяных фракций [1]. В нефтеперерабатывающей промышленности широко распространен процесс гидродеазотирования (ГДА). Недостаток процесса ГДА – низкая эффективность при удалении ряда гетероциклических соединений азота, таких как хинолин и индол, не позволяющая достичь требуемого содержания азота в получаемом топливе. Кроме того, процесс ГДА осуществляют при повышенных давлении и температуре, что обуславливает высокие эксплуатационные затраты [2]. Именно поэтому большой интерес вызывают альтернативные процессы удаления азота, а именно экстракция [3], окисление [4], адсорбция [5] и биодеазотирование [6]. Среди перечисленных методов именно экстрактивное деазотирование представляется наиболее перспективным из-за возможности проведения процесса в мягких условиях и, как следствие, низких эксплуатационных расходах. Ранее в качестве экстрагентов в процессе деазотирования использовались органические растворители, такие как метанол и диметилсульфоксид, а также кислоты, например фосфорная или уксусная. Недостаток органических растворителей заключается в их высокой летучести и токсичности; кислоты, в свою очередь, обладают малой эффективностью при экстракции соединений, не имеющих основных свойств. Данный факт осложняет их промышленное применение в процессе экстрактивного деазотирования. Альтернативу органическим растворителям и кислотам составляют химически стабильные, нелетучие и удобные в обращении ионные жидкости, которые в последнее время получили широкое распространение в процессе экстрактивного деазотирования нефтяных фракций [7, 8]. Однако, высокая токсичность, низкая способность к биоразложению ряда ионных жидкостей, а также сложность получения, обуславливающая высокую стоимость, затрудняют в настоящее время их применение в промышленности [9]. Именно поэтому разработка новых экстрагентов для процесса деазотирования нефтяных фракций остается важной и сложной задачей.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР), являющиеся аналогом ионных жидкостей, представляют собой эвтектические смеси, состоящие из двух или более соединений, среди которых присутствуют доноры и акцепторы водородных связей. Данный тип растворителей обладает всеми положительными качествами ионных жидкостей, такими как химическая стабильность, низкая летучесть и технологичность, однако лишены недостатков, присущих им. Так, ГЭР получают из доступного дешевого сырья, при этом синтез представляет собой простое смешение двух или более веществ, не требующее дополнительной очистки продукта, благодаря чему достигается безотходность производства; кроме того данные растворители являются нетоксичными и биоразлагаемыми [10-12]. Благодаря этим преимуществам ГЭР используются в качестве катализаторов [13], в органическом синтезе [14], при экстракции [15] и в электрохимических процессах [16]. ГЭР также широко применяются при экстрактивном обессеривании нефтяных фракций, но практически не применяются при их экстрактивном деазотировании [17].

При синтезе ГЭР в данной работе использовали триэтиламин (ТЭА) в качестве акцептора водородных связей, а также бензойную кислоту (БК), *о*-гидроксибензойную кислоту (*о*-ГБК) или *о*-метилбензойную кислоту (*о*-МБК), соответственно, в качестве донора водородных связей. Три полученных растворителя применяли в процессе экстрактивного деазотирования модельной нефтяной фракции. Для описания структуры ГЭР использовали методы ЯМР и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС). Изучены факторы, влияющие на эффективность экстракции, коэффициент распределения экстрагируемых веществ, а также эффективность регенерации ГЭР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Модельный образец нефти, содержащий 1000 рртw азотсодержащих соединений, получили при растворении хинолина (500 ррт) и индола (500 ррт) в *н*-октане. Хинолин (98%), индол (99%) и хлороформ-D (CDCl₃, 99.8%) предоставлены компанией Aladdin Reagent Co. Ltd. (Шанхай, Китай). ТЭА (99%), БК (99%), *о*-ГБК (99,5%), *о*-МБК (98%), *н*-октан (98%) приобретены в компании Shanghai Macklin Biochemical Co., Ltd. (Шанхай, Китай).

Синтез ГЭР. Методика синтеза ГЭР приведена на схеме 1. Процесс получения растворителя заключается в следующем: акцептор и донор водородной связи в соотношении 1:2 (мол.) поместили в реактор и интенсивно перемешали при температуре 90°С. Спустя несколько минут смесь переходит в жидкое состояние, после чего ее перемешивали в течение 1 ч до формирования однородной желтой жидкости.

Приведем две особенности синтеза ГЭР.

1. В качестве акцептора водородных связей могут быть использованы трибутиламин, тригексиламин и триоктиламин; однако результаты предварительных экспериментов свидетельствуют о том, что взаимная растворимость ГЭР и модельной нефтяной фракции возрастает с увеличением длины алкильной цепи в акцепторе водородных связей. Поскольку высокая взаимная растворимость затрудняет их разделение, в качестве акцептора водородной связи в данной работе был выбран более низкомолекулярный триэтиламин.

2. На основании результатов предварительных экспериментов установлено, что низкая температура (<90°С) приводит к неполному протеканию



R = H, OH, CH₃. Схема 1. Маршрут синтеза ГЭР.

реакции между акцептором и донором водородных связей, которые могут полностью реагировать при высокой температуре (≈90°С); поэтому дальнейшее повышение температуры для промышленного процесса экономически нецелесообразно – синтез в данной работе осуществляли при 90°С.

Процесс экстрактивного деазотирования. В реактор последовательно загружали модельную нефтяную смесь и ГЭР, после чего интенсивно перемешивали при заданной температуре до окончания протекания реакции. Отстаивание продукта в течение нескольких минут приводит к разделению нефтяной фазы и ГЭР. Содержание азота в продукте определяли с помощью газовой хроматографии. Эффективность экстракции (E, %) и коэффициент распределения (D) рассчитывали по уравнениям (1) и (2) соответственно.

$$E = \frac{\text{TN}_1 - \text{TN}_2}{\text{TN}_1} \times 100,$$
 (1)

$$D = \frac{E_{\%} \cdot M_{\text{Oil/Des}}}{1 - E_{\%}},$$
 (2)

где TN_1 и TN_2 – содержание азота в нефти до и после экстракции, $M_{\text{oil/DES}}$ – массовое отношение нефть/ГЭР.

Методы анализа. Содержание азота в модельной нефтяной фракции определяли методом газовой хроматографии на приборе, оборудованном пламенно-ионизационным детектором (GC-FID, 9790, Fuli) и капиллярной колонкой SE-54 (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). При анализе использован программируемый нагрев колонки со 100 до 280°C со скоростью 15°C/мин; температуру детектора и испарителя поддерживали на уровне 280°C.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

Во всех случаях объем пробы для анализа составлял 1 мкл. Численное значение концентрации азота определяли как среднее между тремя измерениями (отклонение < 5%). Структуру ГЭР до и после экстракции исследовали методами Фурье-ИКС (Nicolet 6700) и ЯМР (Bruker Avance III 400).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структуры ГЭР. Для подтверждения полноты протекания реакции с образованием целевого продукта синтезированные ГЭР охарактеризовывали методами ЯМР и Фурье-ИКС. На рис. 1 приведены ¹Н ЯМР-спектры образцов ТЭА/БК, ТЭА/о-ГБК и ТЭА/о-МБК. В ЯМР-спектрах образцов обнаружены следующие пики: ТЭА/БК, ₆ (CDCl₃, 400 МГц): 1.64–1.68 (d, 9H), 2.73-3.59 (t, 6H), 7.25-7.47 (d, 2H), 7.56-7.76 (d, H), 8.05-8.15 (d, 2H), 10.87-11.23 (S, H). ТЭА/о-ГБК, δ_H (CDCl₃, 400 MΓμ): 1.35–1.83 (d, 9H), 2.86–3.82 (t, 6H), 6.57-6.91 (t, 2H), 6.92-6.97 (d, H), 7.19-7.53 (m, H), 7.86-8.18 (s, H), 11.37-11.87 (S, H). ТЭА/*о*-МБК, δ_H (CDCl₃, 400 МГц): 1.17–1.65 (d, 9H), 2.53–2.79 (t, 6H), 3.09–3.13 (q, 3H), 7.11–7.25 (t, 2H), 7.27-7.35 (t, H), 7.71-7.86 (d, H), 10.67-10.93 (s, H).

Данные ЯМР-спектроскопии ТЭА/o-ГБК анализировали следующим образом. Пики при $\delta_{\rm H}$ = 1.35–1.83 и 2.86–3.82 ppm должны быть отнесены к протонам метила и метилена этильной группы в ТЭА соответственно. Пики при $\delta_{\rm H}$ = 6.57–6.97, 7.19–7.53 и 7.86–8.18 ppm должны быть отнесены к *м*-, *n*-, *o*-протонам карбоксильной группы в бензольном кольце *o*-ГБК. Пики при $\delta_{\rm H}$ = 11.37–11.87 ppm должны быть отнесены к протона гидроксильной группы в *o*-ГБК. Однако пик протона гидроксильной группы в *o*-ГБК отсутствует. Возможная причина этого заключается в том,



Рис. 1. ¹Н ЯМР-спектры образцов ТЭА/БК, ТЭА/*о*-ГБК и ТЭА/*о*-МБК.

что используется дейтерированный протонный растворитель, и протон гидроксила может обмениваться с дейтерием вследствие его высокой активности. В то же время протон карбоксильной группы, который образует водородную связь с ТЭА, не может обмениваться с дейтерием.

На рис. 2 приведены Фурье ИК-спектры ТЭА/БК, ТЭА/o-ГБК и ТЭА/o-МБК. Пик поглощения при волновом числе 3635 см⁻¹ на рис. 26 соответствует валентным колебаниям связи О–Н. Полосы 3060 и 3056 см⁻¹ относятся к колебательному движению связей С–Н в бензольном кольце. Пик, лежащий в области 2900 см⁻¹, отвечает валентным колебаниям в фрагментах –СН₃ или –СН₂СН₃. Валентные колебания связей С=О проявляются в виде пиков при 1706, 1704 и 1701 см⁻¹. Поглощение в диапазоне 1450–1650 см⁻¹ относится к колебаниям ароматического кольца. В области 1250–

1030 см⁻¹ проявляются валентные колебания связи С–N. Пики в районе 700 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям С–H связей в бензольном кольце. Спектры ЯМР ¹Н и Фурье-ИКС согласуются между собой и соответствуют структурам ТЭА/БК, ТЭА/*о*-ГБК и ТЭА/*о*-МБК, что подтверждает образование целевых продуктов в виде гомогенной жидкости.

Кроме того, для установления механизма получения ГЭР были сопоставлены Фурье ИК-спектры ТЭА/*о*-ГБК и исходной *о*-ГБК. Как показано на рис. 2г, пик поглощения, соответствующий валентным колебаниям связи С=О, смещается от 1657 до 1701 см⁻¹ при переходе от *о*-ГБК к смеси ТЭА/*о*-ГБК. Сдвиг пика поглощения валентых колебаний С=О свидетельствует о возможном образовании водородной связи между ТЭА и *о*-ГБК.

684



Рис. 2. Спектры Фурье-ИКС образцов ТЭА/БК, ТЭА/о-ГБК, ТЭА/о-МБК и о-ГБК (а-г).

Влияние типа ГЭР. Использование различных соединений в качестве доноров и акцепторов водородных связей оказывает влияние на ряд физико-химических свойств ГЭР, таких как плотность, вязкость и растворимость. В табл. 1 приведены характеристики трех полученных растворителей. Физико-химические свойства ГЭР определяют производительность процесса экстракции.

На рис. За показана эффективность экстракции различными растворителями. Наибольшую эффективность в изученной серии ГЭР демонстрирует образец ТЭА/*о*-ГБК (хинолин 95.3%; индол

ГЭР	Плотность, г/см ³	Вязкость, сПз	Растворимость модельной нефтяной фракции в ГЭР, %	Растворимость ГЭР в модельной нефтяной фракции, %
ТЭА/БК	1.06	269	3.07	0.38
ТЭА/о-ГБК	1.17	731	1.31	0.13
ТЭА/о-МБК	1.08	453	1.76	0.33

Таблица 1. Физико-химические свойства трех ГЭР^а

^а Условия: 30°С и атмосферное давление.

LINHAI LIU и др.

686



Рис. 3. Зависимость эффективности экстракции от условий проведения процесса: (a) – тип ГЭР (при 30°С, $M_{\text{DES/oil}} = 1:1$, 20 мин, 800 об/мин); (б) – время процесса (ТЭА/*о*-ГБК, 30°С, $M_{\text{DES/oil}} = 1:1$, 800 об/мин); (в) – температура процесса (ТЭА/*о*-ГБК, $M_{\text{DES/oil}} = 1:1$, 20 мин, 800 об/мин); (г) – соотношение $M_{\text{DES/oil}}$ (ТЭА/*о*-ГБК, 30°С, 20 мин, 800 об/мин); (д) – начальное содержание азота (ТЭА/*о*-ГБК, 30°С, $M_{\text{DES/oil}} = 1:1$, 20 мин, 800 об/мин); (е) – скорости перемешивания (ТЭА/*о*-ГБК, 30°С, $M_{\text{DES/oil}} = 1:1$, 20 мин).

92.7%), затем идет ТЭА/о-МБК (хинолин 87.7%; индол 79.3%) и ТЭА/БК (хинолин 87.5%; индол 78.6%). Эффективности экстракции системами ТЭА/о-МБК и ТЭА/БК практически не отличаются. Согласно предыдущим исследованиям [18], экстрактивное деазотирование глубокими эвтектическими растворителями происходит именно за счет водородных связей. Гидроксильная группа в о-ГБК способствует образованию водородных связей между ГЭР и соединениями азота, благодаря чему ТЭА/о-ГБК оказывается более эффективным растворителем, чем ТЭА/о-МБК и ТЭА/БК. Кроме того, исходя из данных, приведенных в табл. 1, взаимная растворимость ТЭА/о-ГБК и нефтяной фракции ниже, чем с другими образцами в серии. Все вышеприведенные результаты указывают на то, что ТЭА/о-ГБК является отличным экстрагентом азотсодержащих соединений. Именно поэтому ТЭА/о-ГБК был выбран для нахождения оптимальных условий для выделения соединений азота. Также стоит отметить, что при использовании всех трех растворителей эффективность экстракции хинолина была выше эффективности экстракции индола.

Влияние времени реакции. Время достижения равновесия в процессе экстракции является важным показателем для промышленности. На рис. Зб показано изменение эффективности экстракции во времени. Данный показатель практически не изменяется во временном интервале от 10 до 30 мин, что свидетельствует о достижении равновесия в течение 10 мин. Быстрое достижение равновесного состояния необходимо при промышленной реализации процесса. В данной работе для обеспечения полного экстрагирования азотсодержащих соединений процесс осуществляли в течение 30 мин.

Влияние температуры реакции. Температура реакции всегда играет важную роль в процессе экстракции. При исследовании влияния температуры на эффективность экстракции и коэффициент распределения температуру изменяли в диапазоне от 20 до 60°С. Из рис. Зв следует, что при относительно низких температурах нагревание реакционной массы приводит к повышению эффективности процесса и коэффициента распределения. Так, при увеличении температуры с 20 до 30°С эффективность экстракции хинолина возрастает с 92.7 до 95.3%, а индола – с 89.6 до 92.7%, при этом коэф-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

фициент распределения повышается с 12.7 до 20.3 и с 8.6 до 12.5 для хинолина и индола соответственно. Возможная причина заключается в уменьшении вязкости ГЭР с увеличением температуры реакции, благодаря чему увеличивается скорость массопереноса и повышается как эффективность экстракции, так и коэффициент распределения [19]. При температурах выше 30°С эти параметры практически не меняются. В целом, как эффективность экстракции, так и коэффициент распределения мало зависят от температуры процесса в исследуемом интервале, поэтому ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот можно использовать в широком диапазоне температур.

Влияние массового отношения ГЭР и нефти. Количество используемого ГЭР также оказывает большое влияние на эффективность экстракции и коэффициент распределения. На рис. Зг отражено влияние массового отношения ГЭР и нефти (M_{DES/oil}) на данные показатели. Эффективность экстракции возрастает при увеличении соотношения $M_{\text{DES/oil}}$. Например, при повышении $M_{\text{DES/oil}}$ с 0.5:1 до 1:1 эффективность экстракции хинолина и индола возрастают с 86.7 до 95.3% и с 83.2 до 92.7% соответственно. Дальнейшее увеличение количества ГЭР приводит к лишь незначительному повышению эффективности. Так, при возрастании *M*_{DES/oil} с 1:1 до 2.5:1 эффективность экстракции хинолина увеличивается с 95.3 до 98.5%, а индола – с 92.7 до 97.5%. Аналогично изменяется и коэффициент распределения при увеличении M_{DES/oil}. При изменении M_{DES/oil} с 0.5:1 до 2.5:1 коэффициент распределения хинолина и индола увеличиваются с 13.1 до 25.7 и с 9.9 до 15.6 соответственно. Хотя эффективность извлечения и коэффициент распределения увеличиваются с повышением доли ГЭР, необходимо учитывать затраты процесса. Именно поэтому для проведения остальных экспериментов было выбрано соотношение $M_{\text{DES/oil}} = 1:1$.

Влияние исходной концентрации азота. Содержание азота изменяется в зависимости от типа нефтяной фракции, поэтому для экстрагента важным свойством является применимость в широком диапазоне концентраций соединений азота. В данной работе была исследована зависимость эффективности экстракции от исходного содержания азота. Результаты данного исследования представлены на рис. Зд. Показано, что эффективность экстракции как хинолина, так и индола остается практически постоянной в исследуемом диапазоне концентраций. То есть, полученные результаты свидетельствуют о том, что эффективность экстракции практически не зависит от исходного содержания азота в веществе. Таким образом, ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот могут быть использованы при деазотировании нефтяных фракций с различным содержанием соединений азота.

Влияние скорости перемешивания. Реакционная система представляет собой двухфазную систему нефть/ГЭР, обладающую определенной вязкостью. Скорость перемешивания может влиять на массообмен, протекающий в реакционной массе. Как показано на рис. Зе, эффективность экстракции хинолина и индола с увеличением скорости перемешивания сначала увеличивается, а затем уменьшается. Максимальная эффективность экстракции (хинолин – 95.3%, индол – 92.7%) достигается при скорости перемешивания 800 об/мин. Основным фактором, влияющим на процесс экстракции при низкой частоте вращения мешалки, является скорость массопереноса, которая увеличивается при интенсификации перемешивания. Однако слишком высокая скорость перемешивания, возможно, способствует разрушению агломератов ГЭР и соединений азота в нефтяной фракции и таким образом снижает эффективность экстракции.

Многоступенчатая экстракция. Для осуществления глубокого деазотирования в промышленном процессе необходима многоступенчатая экстракция. В этой работе модельный образец нефти многократно обрабатывали свежим ТЭА/о-ГБК в течение 20 мин. при температуре 30°С, с соотношением $M_{\text{DES/oil}} = 1:1$ и при скорости перемешивания равной 800 об/мин. На первом этапе эффективность экстракции хинолина и индола составила 95.3 и 92.7% соответственно. На втором этапе эффективность экстракции хинолина и индола достигает 99.1 и 98.3%. Таким образом, остаточное содержание азота в образце оказалось ниже 10 ррт после двух стадий экстракции. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот являются отличными экстрагентами для основных и неосновных азотсодержащих соединений.

Регенерация ГЭР. В данной части работы был изучен ТЭА/*о*-ГБК как типичный представитель

ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот. Отработанный растворитель регенерировали с помощью обратной экстракции с последующей перегонкой в роторном испарителе. Регенерацию экстрагента произодили согласно следующей методике. Сначала к образцу отработанного ГЭР в соотношении 2:1 (об.) добавили смесь воды и этанола (1:1 об.). Затем для обратной экстракции азотсодержащих соединений из ГЭР к смеси добавили равный объем гексана. Процесс обратной экстракции повторяли трижды. Наконец, из регенерированного ГЭР удаляли воду и этанол с помощью роторного испарителя.

Структуры исходного и регенерированного ТЭА/о-ГБК исследовали методами Фурье-ИКС и ЯМР. Как видно из рис. 4а, все пики поглощения регенерированного ТЭА/о-ГБК практически полностью совпадают с пиками поглощения исходного ГЭР. Также из рис. 4б видно, что химические сдвиги исходного и регенерированного ГЭР согласуются между собой. Все это позволяет сделать вывод о сохранении структуры ГЭР в процессе регенерации. В дополнение была исследована экстрагирующая способность регенерированного ТЭА/о-ГБК. Отработанный растворитель регенерировали по приведенной выше методике и повторно использовали для экстрактивного деазотирования свежей порции модельного образца нефти. Всего в работе провели шесть циклов регенерации ГЭР. Как показано на рис. 5, эффективность экстракции хинолина и индола незначительно снижается после шести циклов регенерации: эффективность экстракции хинолина падает с 95.3 до 94.1%, а индола – с 92.7 до 91.5%. Данный результат свидетельствует высокой стабильности при регенерации ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот.

Таким образом, нами синтезирован ряд глубоких эвтектических растворителей при смешении ТЭА, который выступает в качестве акцептора водородной связи, и БК, *о*-ГБК или *о*-МБК – доноров водородной связи. Полученные ГЭР впервые использовали в процессе экстрактивного деазотирования модельной нефтяной фракции. Структура полученных образцов охарактеризована методами ЯМР и Фурье-ИК-спектроскопии. На основании Фурье-ИК-спектров высказано предположение о возможном формировании водородных связей между ТЭА и *о*-ГБК. Способность экстрагировать азотсодержащие соединения у образца ТЭА/*о*-ГБК



Рис. 4. Спектры исходного и регенерированного ТЭА/*о*-ГБК: (а) – Фурье-ИК-спектры; (б) – ¹Н ЯМР-спектры.

выше по сравнению с образцами ТЭА/БК и ТЭА/ o-МБК. При 30°С, соотношении $M_{\text{DES/oil}} = 1:1$, скорости перемешивания 800 об/мин и при продолжительности процесса 20 мин эффективность экстракции хинолина и индола за две стадии достигает 99.1 и 98.3% соответственно. Эффективность экстракции не зависит от температуры процесса и исходного содержания азота. Отработанный ГЭР может быть регенерирован с помощью обратной

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021



Рис. 5. Влияние числа циклов регенерации на эффективность экстракции ТЭА/*о*-ГБК (20 мин, $M_{\text{DES/oil}} = 1:1$, 800 об/мин).

экстракции с последующим выпариванием. Регенерированный ТЭА/о-ГБК сохраняет исходную структуру, а экстракционная способность снижается лишь в незначительной степени после шести циклов регенерации. Все полученные результаты свидетельствуют о том, что ГЭР на основе ТЭА и ароматических кислот являются отличными экстрагентами для основных и нейтральных азотсодержащих соединений и являются перспективными экстрагентами для процесса экстрактивного деазотирования нефтяных фракций. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на изучении механизма деазотирования, а также на деазотировании реальных нефтяных фракций.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Linhai Liu, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-3227-9192

Wenjing Xie, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-8541-1703

Xunzheng Liu, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-1554-2833

Hansun Fang, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-6208-4236

Yangping Wen, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-7047-4533

Chenhua Shu, ORCID: http://orcid.org/0000-0003-1226-0961

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа финансируется Национальным фондом естественных наук Китая (№ 21666009), Естественно-научным фондом провинции Цзянси (№ 20171ВАВ203021), Национальной программой обучения студентов инновациям и предпринимательству (№ 202010416006) и программой обучения студентов инновациям и предпринимательству Педагогического университета Шанграо (2020-СХ-01).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bhadra B.N., Jhung S.H. Oxidative desulfurization and denitrogenation of fuels using metal-organic frameworkbased/-derived catalysts // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 259. UNSP 118021. https://doi.org/10.1016/j. apcatb.2019.118021
- Abro R., Abro M., Gao S.R., Bhutto A.W., Ali Z.M., Shah A., Chen X.C., Yu G.R. Extractive denitrogenation of fuel oils using ionic liquids: A review // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 93932–93946. https://doi.org/10.1039/ C6RA09370A
- Warrag S.E.E., Darwish A.S., Abuhatab F.O.S., Adeyemi I.A., Kroon M.C., Al Nashef I.M. Combined extractive dearomatization, desulfurization, and denitrogenation of oil fuels using deep eutectic solvents: A parametric study // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. P. 11723–11733. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01360
- Li B.L., Song H.Y., Han F.Q., Wei L.S. Photocatalytic oxidative desulfurization and denitrogenation for fuels in ambient air over Ti₃C₂/g-C₃N₄ composites under visible light irradiation // Appl. Catal. B: Environ. 2020. V. 269. Article 118845. https://doi.org/10.1016/j. apcatb.2020.118845
- Bhadra B.N., Jhung S.H. Adsorptive removal of nitrogenous compounds from microalgae-derived bio-oil using metal-organic frameworks with an amino group // Chem. Eng. J. 2020. V. 388. Article 124195. https://doi. org/10.1016/j.cej.2020.124195

- Todescato D., Maass D., Mayer D., Oliveira J.V., de Oliveira D., de Souza S.M.A.G.U., de Souza A.A.U. Optimal production of a rhodococcus erythropolis ATCC 4277 biocatalyst for biodesulfurization and biodenitrogenation applications // Appl. Biochem. Biotechnol. 2017. V. 183. P. 1375–1389. https://doi. org/10.1007/s12010-017-2505-5
- Gao S.R., Fang S.F., Song R.Z., Chen X.C., Yu G.R. Extractive denitrogenation of shale oil using imidazolium ionic liquids // Green Energy Environ. 2020. V. 5. P. 173–182. https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.04.002
- Fan Y.C., Cai D.X., Zhang S.L., Wang H.Y., Guo K.G., Zhang L., Yang L. Effective removal of nitrogen compounds from model diesel fuel by easy-to-prepare ionic liquids // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 222. P. 92– 98. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.026
- Chen B., Dong J.W., Li B., Xue C.Y., Tetteh P.A., Li D., Gao K., Deng X.Y. Using a freshwater green alga Chlorella pyrenoidosa to evaluate the biotoxicity of ionic liquids with different cations and anions // Ecotox. Environ. Safe. 2020. V. 198. Article 110604. https://doi. org/10.1016/j.ecoenv.2020.110604
- Khandelwal S., Tailor Y.K., Kumar M. Deep eutectic solvents (DESs) as eco-friendly and sustainable solvent/ catalyst systems in organic transformations // J. Mol. Liq. 2016. V. 215. P. 345–386. https://doi.org/10.1016/j. molliq.2015.12.015
- Zhang Q.H., Vigier K.D., Royer S., Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7108–7146. https://doi. org/10.1039/C2CS35178A
- Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11060–11082. https://doi.org/10.1021/cr300162p
- Liu B., Fu W.Z., Lu X.M., Zhou Q., Zhang S.J. Lewis acid-base synergistic catalysis for polyethylene terephthalate degradation by 1,3-dimethylurea/Zn(OAc)₂ deep eutectic solvent // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 3292–3300. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05324
- Qin H., Hu X.T., Wang J.W., Cheng H.Y., Chen L.F., Qi Z.W. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications // Green Energy Environ. 2020. V. 5. P. 8–21. https://doi.org/10.1016/j. gee.2019.03.002

- Zurob E., Cabezas R., Villarroel E., Rosas N., Merlet G., Quijada-Maldonado E., Romero J., Plaza A. Design of natural deep eutectic solvents for the ultrasoundassisted extraction of hydroxytyrosol from olive leaves supported by COSMO-RS // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 248. Article 117054. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117054
- Bu X.D., Zhang Y.R., Sun Y.L., Su L.J., Meng J.N., Lu X.G., Yan X.B. All-climate aqueous supercapacitor enabled by a deep eutectic solvent electrolyte based on salt hydrate // J. Energy Chem. 2020. V. 49. P. 198–204. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.02.042
- 17. Kobotaeva N.S., Skorokhodova T.S. Ionic liquids as extractants of diesel sulfur compounds // Petrol. Chem.

2020. V. 60. P. 762-767. https://doi.org/10.1134/ S0965544120070063

- Ali M.C., Yang Q.W., Fine A.A., Jin W.B., Zhang Z.G., Xing H.B., Ren Q.L. Efficient removal of both basic and non-basic nitrogen compounds from fuels by deep eutectic solvents // Green Chem. 2016. V. 18. P. 157–164. https://doi.org/10.1039/C5GC01823D
- Chandran D., Khalid M., Walvekar R., Mubarak N.M., Dharaskar S., Wong W.Y., Gupta T.C.S.M. Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization: A review // J. Mol. Liq. 2019. V. 275. P. 312–322. https://doi. org/10.1016/j.molliq.2018.11.051

УДК 544.476, 544.478, 546.92

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФО-ГРУПП В СТРУКТУРЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ НА АКТИВНОСТЬ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ КОМПОНЕНТОВ БИОНЕФТИ

© 2021 г. М. А. Калинина^{1,*}, Л. А. Куликов¹, К. А. Чередниченко², А. Л. Максимов^{1,3}, Э. А. Караханов¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия ² Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия ³ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

**E-mail: kalmary@yandex.ru*

Поступила в редакцию 7 июля 2021 г. После доработки 26 июля 2021 г. Принята к публикации 3 августа 2021 г.

Синтезированы платиновые катализаторы на основе пористых ароматических каркасов PAF-30 и PAF-30–SO₃H. Свойства полученных катализаторов изучены в гидрировании гваякола, вератрола и пирокатехина при температуре 250°С и давлении водорода 3.0 МПа в среде изопропилового спирта. Показано, что наличие кислотных центров в катализаторе значительно увеличивают выход продуктов деоксигенации. Изучена зависимость скорости гидродеоксигенации субстратов от их структуры и механизмы протекающих процессов.

Ключевые слова: пористые ароматические каркасы, наночастицы, сульфо-группы, платина, гваякол, бионефть

DOI: 10.31857/S0028242121050129

Современное общество сталкивается с рядом проблем, связанных с ожидаемой нехваткой источников топлива и химических веществ в связи с увеличивающимися темпами роста потребления энергии и истощением запасов традиционных топливных ресурсов. Использование возобновляемых источников энергии и сырья может стать путем к снижению зависимости от полезных ископаемых – нефти и природного газа [1–4].

Одним из наиболее перспективных возобновляемых источников считается биомасса – смесь целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Основной компонент биомассы – лигнин. Он представляет собой гетерополимер, состоящий из замещенных фенольных звеньев, соединенных между собой простыми эфирными С–О- и углеродными С–С-связями [5–7]. Лигнин относится к возобновляемому сырью, а его переработка позволяет получать фенолы и нафтены. Благодаря этому лигнин рассматривают в качестве многообещающей альтернативы традиционному углеводородному сырью – нефти и газу.

Переработка лигнина включает его извлечение из биомассы и деполимеризацию при помощи пиролиза до бионефти – жидкой смеси низкомолекулярных кислот, замещенных фенолов, альдегидов, кетонов и других кислородсодержащих соединений [8]. Для получения ценных химических соединений и компонентов топлив из бионефти, ее подвергают гидродеоксигенации, включающей реакции гидрирования и гидрогенолиза ненасыщенных и кислородсодержащих соединений [9, 10]. Процесс проводят как на промышленных Ni–Mo- и Co–Mo-сульфидных катализаторах [11, 12], так и на катализаторах на основе наночастиц благородных металлов - платины, родия, рутения и палладия [13-16]. Последние отличаются чрезвычайно высокой активностью, что обуславливает их применение даже несмотря на высокую стоимость. Однако наночастицы металлов необходимо стабилизировать, чтобы предотвратить их агломерацию и потерю активности. Один из способов стабилизации наночастиц - их иммобилизация в какую-либо стабильную матрицу: пористые носители [17, 18] или макромолекулы [19-21]. При этом сама матрица может существенным образом влиять на активность и стабильность катализаторов, изменяя электронную плотность на поверхности наночастиц и создавая стерические ограничения для диффузии молекул определенного строения [22-25].

Пример таких матриц – пористые ароматические каркасы PAF (Porous Aromatic Frameworks) – высокостабильные полимеры с жесткой структурой, состоящей из соединенных друг с другом ароматических звеньев. Полимеры с подобной структурой не только стабилизируют наночастицы металлов, но также способствуют лучшей диффузии ароматических субстратов к активным центрам катализаторов [23, 26]. Этот факт делает пористые ароматические каркасы перспективными материалами для иммобилизации наночастиц металлов и разработки новых катализаторов гидродеоксигенации.

Раннее на основе РАF нами были синтезированы содержащие наночастицы платины и рутения катализаторы гидродеоксигенации гваякола и фенола [27]. Полученные катализаторы проявили высокую активность в гидрировании указанных субстратов, однако выход продуктов деоксигенации (бензола, циклогексана) был низким. Увеличить активность катализаторов в реакции деоксигенации можно при помощи введения в структуру носителя кислотных центров Бренстеда [28-30]. Текущая работа посвящена изучению зависимости активности платинового катализатора в реакциях гидрирования и гидродеоксигенации трех модельных соединений бионефти – гваякола, вератрола и пирокатехина – от наличия сульфогрупп в структуре пористого ароматического каркаса. Исследуется зависимость протекания каталитических реакций от типа функциональных групп, содержащихся в структуре субстрата. Приводятся попытки установить их механизмы.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В качестве реагентов для синтеза катализаторов были использованы: гексахлорплатиновая кислота $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Sigma-Aldrich, $\geq 37.50\%$ Pt), боргидрид натрия NaBH₄ (Aldrich, 98%), этанол (Иреа 2000, х.ч.), дихлорметан CH₂Cl₂ (Компонент-реактив, х. ч.), ацетон (Экрос, ос. ч.), изопропанол (Компонент-реактив, х. ч.). В качестве субстратов были использованы гваякол (Abcr, 98%), вератрол (Sigma-Aldrich, >99%), пирокатехин (Sigma-Aldrich, >99%).

Пористый ароматический каркас PAF-30 синтезировали из тетракис-[*n*-бромфенил]метана и 4,4'-дифенилдиборной кислоты через реакцию кросс-сочетания Сузуки по методике, описанной ранее [31]. Модификацию материала сульфо-группами проводили с помощью хлорсульфоновой кислоты (Sigma-Aldrich, 99%) по методике, описанной в работе [32]. РАГ-30 (500 мг) суспендировали в дихлорметане (25 мл) и суспензию охлаждали до 0°С. К полученной суспензии медленно добавляли хлорсульфоновую кислоту (167 мкл) и медленно перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. После завершения реакции суспензию выливали на лед, твердый продукт отфильтровывали, дважды промывали водой и ТГФ и выдерживали в вакууме.

Приборы и методы

адсорбция-десорбция Низкотемпературная азота. Характеристики пористости образцов определяли на анализаторе Gemini VII 2390 (V1.02t) фирмы Micromeritics по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 120°С в течение 6 ч при давлении 3×10⁻² МПа. Изотермы сорбции и десорбции азота регистрировали при температуре 77 К. Расчет пористости структур проводили с использованием стандартного программного обеспечения. Удельная поверхность рассчитана по модели BET (Brunauer-Emmett-Teller) на основе данных адсорбции в диапазоне относительных давлений Р/Р₀ = 0.05-0.2. Общий объем пор рассчитан по модели BJH (Barrett-Joyner-Halenda) при относительном парциальном давлении $P/P_0 =$ 0.95.

Элементный анализ. Исследование элементного состава проводили методом хроматографии после сожжения пробы в динамической вспышке по Дюма с помощью элементного анализатора Flash 2000 (Thermo, UK).

Просвечивающая электронная микроскопия. Исследование катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было выполнено на приборе Jeol JEM-2100 с кратностью увеличения от 50 до 1 500 000 и разрешением изображения 0.19 нм при напряжении 200 кВ.

Газовая хроматография. Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Hewlett-Packard» с пламенно-ионизационным детектором и колонкой 50 м×0.32 мм×0.52 мкм (привитая фаза HP-1). В качестве газа-носителя использовали гелий при постоянном давлении 1.5 бар. Запись и анализ хроматограмм проводили на компьютере с использованием программы HP ChemStation Rev. A. 06. 01 (403).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на приборе Кratos Axis Ultra DLD, оснащенном фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150. Возбуждение фотоэлектронов проводили рентгеновским излучением (Al K_{α} = 1486.6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровка фотоэлектронных пиков проводилась по линии углерода C1s с энергией связи 284.5 эВ.

Кислотность. Количество сульфо-групп определяли кислотно-основным титрованием раствором NaOH.

Синтез катализаторов

Типичная методика синтеза катализаторов включала следующие действия. В одногорлой колбе объемом 25 мл, снабженной якорем магнитной мешалки и обратным холодильником, готовили раствор H₂PtCl₆·6H₂O (12.4 мг, 0.024 ммоль) в 10 мл ацетона. Затем к полученному раствору добавляли 100 мг пористого ароматического каркаса РАF-30 (для синтеза катализатора Pt-PAF-30) или PAF-30-SO₂H синтеза катализатора (для Pt-PAF-30-SO₃H) и вели перемешивание суспензии в течение суток. Далее смесь упаривали на роторном испарителе, к сухому остатку добавляли 10 мл этанола и прикапывали 10 мл охлажденного раствора NaBH₄ (150 мг, 3.9 ммоль) в системе вода–этанол (1:1). Перемешивание смеси вели еще в течение суток. Полученный катализатор выделяли фильтрованием и промывали водой (50 мл), опционально (в случае Pt–PAF-30–SO₃H) – уксусной кислотой (10 мл) и еще раз водой (50 мл), этанолом (50 мл) и хлористым метиленом (50 мл), затем сушили в вакууме в течение 4 ч.

Проведение каталитических экспериментов

Реакции гидрирования проводили в стальном автоклаве, снабженном якорем магнитной мешалки и пробиркой-вкладышем. В пробирку помещали 5 мг катализатора, 0.38 ммоль субстрата и 500 мкл изопропилового спирта, автоклав герметизировали, наполняли водородом до давления 3.0 МПа и помещали в печь, снабженную термопарой и терморегулятором. Отсчет времени осуществляли с момента нагрева автоклава до требуемой температуры. По окончании реакции автоклав охлаждали ниже комнатной температуры, после чего разгерметизировали. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики пористости структуры синтезированных материалов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельная площадь поверхности материала PAF-30 составила 489 м²/г, а общий объем пор – 0.3 см³/г. Модификация PAF-30 сульфо-группами приводит к значительному уменьшению площади поверхности и объема пор до 193 м²/г и 0.22 см³/г соответственно, что связано с частичным заполнением внутреннего пространства группами - SO₃H. Успешное введение сульфо-групп в материал дополнительно подтверждается появлением в ИК-спектре материала РАF-30-SO₃H новых полос поглощения при 1370, 1135-1220, 1034, 900, 607 см⁻¹ (рис. 1), а также результатами элементного анализа: содержание серы в материале PAF-30-SO₃H - 4.87 мас. %. Концентрация кислых центров в полученном материале была определена с помощью титрования и составила 1.4 ммоль – SO₃H-групп на 1 г.

Распределение наночастиц платины по размерам в катализаторе Pt–PAF-30 близко к нормальному и обладает максимумом при 2.9 нм, что со-



Рис. 1. ИК-спектры материалов РАF-30 и РАF-30–SO₃H.

относится с размером пор носителя. Катализатор Pt–PAF-30–SO₃H характеризуется более крупными наночастицами, средний размер которых составляет 3.8 нм, и располагающимися, на поверхности носителя (рис. 2). Возможная причина этого – препятствие диффузии [PtCl₆]^{2–} ионов в поры материала –SO₃[–] сульфо-группами из-за электростатического отталкивания.

Полученные катализаторы были также исследованы методом РФЭС (табл. 1, рис. 3). Согласно полученным результатам, металл в катализаторе Pt–PAF-30 представлен в основном формой Pt⁰ (75%), а содержание его окисленной формы Pt^{4+} составляет около 25%. Катализатор на основе модифицированного носителя $Pt-PAF-30-SO_3H$ содержит меньше нуль-валентной платины Pt^0 (58%), а доля окисленной формы Pt^{4+} – больше (42%).

Активность полученных катализаторов была изучена в реакции гидрирования—деоксигенации гваякола, вератрола и пирокатехина при температуре 250°С и давлении водорода 3.0 МПа в присутствии изопропилового спирта (табл. 2).

В ходе реакции на катализаторе Pt-PAF-30 протекают гидрирование ароматического кольца, и гидрогенолиз связей С-О. Так, гидрирование гваякола сопровождается образованием как метоксициклогексанола (32%), продукта насыщения ароматического кольца, так и метоксициклогесана (32%) и циклогексана (27%) – продуктов деоксигенации. Аналогичным образом происходит гидрирование пирокатехина: реакционная смесь содержит продукт гидрирования циклогександиол-1,2 (44%), и продукты деоксигенации – циклогексанол (40%) и циклогексан (15%). В то же время, превращение вератрола происходит в основном по пути гидрирования ароматического кольца с образованием диметоксициклогексанола (80%). На основании полученных результатов был предложен механизм превращений гваякола, пирокатехина и вератрола (рис. 4).

Гидрирование гваякола на Pt–PAF-30 протекает по трем основным направлениям. Первый путь (A)– образование метоксициклогексана. Вероятный механизм протекания данной реакции включает частичное гидрирование ароматического коль-

Катализатор	Параметр	Pt^0	Pt^{4+}
Рt-PAF-30 (5.58 мас. % Pt)	Энергия связывания, эВ	$Pt_{7/2} - 71.5$ $Pt_{5/2} - 74.7$	$\begin{array}{c} Pt_{7/2}-74.7 \\ Pt_{5/2}-77.6 \end{array}$
	Содержание, %	75	25
Pt-PAF-30-SO ₃ H (6.74 мас. % Pt)	Энергия связывания, эВ	$Pt_{7/2} - 71.1$	$Pt_{7/2} - 73.7$
		$Pt_{5/2} - 74.5$	$Pt_{5/2} - 75.3$
	Содержание, %	58	42

Таблица 1. Параметры пиков спектров РФЭС для платиновых катализаторов



Рис. 2. Микрофотографии и распределение наночастиц по размерам для катализаторов Pt–PAF-30 (a), (б) и Pt–PAF-30–SO₃H (в), (г).



Рис. 3. РФЭС-спектры катализаторов Pt-PAF-30 и Pt-PAF-30-SO₃H. На оси ординат показана интенсивность сигнала.

HO	o ^{−CH₃} →	HO +	HO +	HO +	OH +	OH +	\bigcirc
Выходы, %	Pt–PAF-30 Pt–PAF-30–SO ₃ H	32 18	2 _	32 5	5	- 7	27 64
CH ₁ 0	3 0 ^{−CH₃}	CH3 0 ^{CH3} +	HO +	0- ^{CH} 3 +	OH +	0 ^{-CH3} +	\bigcirc
Выходы, %	Pt–PAF-30 Pt–PAF-30–SO ₃ H	80	- 6	- 9	- 3	9	1 66
НО	ОН —	<u> </u>		HO +	OH +	OH +	\bigcirc
Выходы, %	Pt–PAF-30 Pt–PAF-30–SO ₃ H			44	40	- 5	15 95

Таблица 2. Результаты каталитических экспериментов по гидрированию-деоксигенации гваякола, вератрола и пирокатехина^а

ца, с образованием метоксициклогекс-1-ен-1-ола, присоединение двух молекул водорода и элиминирование молекулы воды. Образовавшийся метоксициклогексан не подвергается дальнейшим превращениям и десорбируется с поверхности платины. Второй путь (Б) – полное гидрирование ароматического кольца и образование насыщенного соединения - метоксициклогексанола. Данная молекула также не претерпевает дальнейших превращений и десорбируется. Третий путь (В) включает в себя реакцию деметилирования, в ходе которого происходит образование пирокатехина и метана, что характерно для платиновых катализаторов [33-35]. Последующее дегидроксилирование, как и в случае гваякола, происходит через частичное гидрирование ароматического кольца и образования 1-циклогексенола с последующим его превращением в циклогексанол и циклогексан [36].

Основной путь превращения вератрола (путь Г) – гидрирование до диметоксициклогексана. Дальнейшее отщепление метокси-групп от насыщенного кольца имеет высокий энергетический барьер и,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

как отмечалось выше, практически не происходит [37]. Гидрогенолиз вератрола, согласно литературным данным, осложнен стерическими особенностями молекулы, а также отсутствием кето-енольной таутомерии, наблюдаемой для –ОН-групп на стадии неполного гидрирования ароматического кольца [38]. Продукты деоксигенации вератрола (путь Д) – циклогексан и метоксициклогексан – вероятнее всего образуются из гваякола, который получается при гидрогенолизе С–О-связи одной из метоксигрупп вератрола по механизму, описанному выше.

697

Гидродеоксигенация пирокатехина, содержащего две гидроксигруппы, происходит по двум возможным путям – через полное гидрирование ароматического кольца с получением дигидроксициклогексана (путь Е) или через частичное гидрирование–дегидроксилирование (путь Ж) пирокатехина с образованием 1-циклогексенола и его последующим превращением в циклогексанол и циклогексан [30, 36].

^а Условия реакции: 5 мг катализатора, 0.38 ммоль субстрата, 0.5 мл изо-PrOH, 3.0 МПа H₂, 250°C, 2 ч.



Рис. 4. Предполагаемая схема реакции гидродеоксигенации гваякола (а), вератрола (б) и пирокатехина (в) на катализаторе Pt–PAF-30.

Распределение продуктов, наблюдаемое в этой работе для катализатора Pt–PAF-30, показывает, что реакция элиминирования –OH-группы является преобладающей в данных условиях. Однако, согласно предложенному механизму реакция элиминирования –OH-группы от ароматического кольца маловероятно, поскольку теоретические расчеты показывают, что прочность связи C_{Ar}–OH выше, чем у C_{Alk}–OH [39]. Эта значительная разница в прочности связи происходит вследствие делокализации неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы на *p*-орбиталях фенольного кольца. Таким образом, вероятнее всего реакция деоксигенации протекает именно через частичное гидрирование фенольного кольца вблизи связи С_{Аг}-OH, что приводит к временному устранению эффекта делокализации с последующей быстрой дегидратацией [40].

Распределение продуктов, наблюдаемое в этой работе для катализатора Pt-PAF-30, показывает,



Рис. 5. Предполагаемая схема реакции гидродеоксигенации гваякола (а), вератрола (б) и пирокатехина (в) на катализаторе Pt–PAF-30–SO₃H.

что реакция элиминирования –OH-группы является преобладающей в данных условиях. Однако, согласно предложенному механизму реакция элиминирования –OH-группы от ароматического кольца маловероятно, поскольку теоретические расчеты показывают, что прочность связи С_{Ar}–OH выше, чем у С_{Alk}–OH [39]. Эта значительная разница в прочности связи происходит из-за делокализации

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

699

неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы на *p*-орбиталях фенольного кольца. Таким образом, вероятнее всего реакция деоксигенации происходит именно через частичное гидрирование фенольного кольца вблизи связи С_{Ar}–OH, что приводит к временному устранению эффекта делокализации с последующей быстрой дегидратацией [40].

Основным продуктом реакции на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H в случае всех трех субстратов был продукт полной гидродеоксигенации – циклогексан, что показывает эффект введения в структуру носителя кислотных центров Бренстеда. Возможный механизм их участия в реакции заключается в протонировании кислорода в молекулах субстратов и продуктов их гидрирования с последующим отщеплением молекул воды или метанола [41, 42], а также в изомеризации структуры получаемых продуктов реакции (рис. 5). Так, в продуктах гидрирования вератрола были обнаружены гваякол (6%) и анизол (9%). Также гидрирование всех субстратов на катализаторе Pt-PAF-30-SO₃H сопровождалось образованием небольшого количества циклопентилметанола, не наблюдаемого в продуктах реакции на катализаторе Pt-PAF-30. Кроме того, модификация PAF-30 сульфо-группами позволила увеличить выход циклогексана при гидрировании гваякола с 27 до 64%, вератрола – с 1 до 66%, пирокатехина – с 15 до 95%. Таким образом, введение сульфо-групп способно существенным образом увеличивать активность катализаторов на основе пористых ароматических носителей в реакции гидродеоксигенации компонентов бионефти.

Более заметное увеличение выхода циклогексана для пирокатехина скорее всего связано с более высокой скоростью гидрирования ароматического кольца пирокатехина, по сравнению с вератролом (скорость гидрирования ароматического кольца уменьшается в ряду пирокатехин> гваякол> вератрол) [37, 38].

Надо сказать, что в отсутствие катализатора не происходило никаких превращений гваякола, вератрола и пирокатехина. При проведении экспериментов с сульфированным носителем PAF-30–SO₃H, не содержащим наночастиц платины, основным путем превращений исходных субстратов было алкилирование изопропиловым спиртом, а не гидродеоксигенация.

Таким образом, в работе была изучена реакция гидродеоксигенации гваякола, вератрола и пирокатехина на платиновых катализаторах на основе пористого ароматического каркаса PAF-30 и его сульфированного аналога РАF-30-SO₃H. Установлено, что платиновый катализатор Pt-PAF-30 более активен в реакции гидрирования, чем в реакции деоксигенации, что согласуется с литературными данными. Реакция дегидроксилирования на данном катализаторе проходит через стадию частичного гидрирования ароматического кольца и практически не осуществляются после полного его насыщения, в то время как прямое деметоксилирование не наблюдается совсем. Катализатор Pt-PAF-30-SO₃H демонстрирует заметно большую активность в реакции деоксигенации, обеспечивая дегидроксилирование и деметоксилирование насыщенных соединений. Установлено, что наличие кислотных центров приводит к значительному увеличению выхода продукта деоксигенации – циклогексана (до 65-95%).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Калинина Мария Александровна, ORCID: http:// orcid.org/0000-0002-2157-0227

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н., н.с., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-7665-5404

Чередниченко Кирилл Алексеевич, к.х.н., с.н.с., http://orcid.org/0000-0002-1868-8232

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., чл.корр. РАН, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-9297-4950

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: http://orcid.org/0000-0003-4727-954X

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 20-19-00380).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов Антон Львович является главным редактором журнала «Нефтехимия»; остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zakzeski J., Bruijnincx P. C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 6. P. 3552–3599. https://doi. org/10.1021/cr900354u
- Нехаев А.И., Максимов А.Л. Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор) // Нефтехимия. 2021. V. 61. № 1. Р. 21–42. https://doi.org/10.31857/S0028242121010020 [Nekhaev A.I., Maksimov A.L. Production of Aromatic Hydrocarbons from Biomass // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 1. Р. 15–34. https://doi.org/10.1134/S0965544121010023].
- Арапова О.В., Чистяков А.В., Паланкоев Т.А., Бондаренко Г.Н., Цодиков М.В. Переработка лигнина в жидкие продукты в присутствии Fe и Ni под воздействием микроволнового излучения // Нефтехимия. 2020. V. 60. № 5. Р. 630–636. https://doi.org/10.31857/ s0028242120050020 [Arapova O.V., Chistyakov A.V., Palankoev T.A., Bondarenko G.N., Tsodikov M.V. Microwave-assisted lignin conversion to liquid products in the presence of iron and nickel // Petrol. Chemistry.. 2020 609. 2020. V. 60. № 9. Р. 1019–025. https://doi. org/10.1134/S0965544120090029]
- Паланкоев Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н. Перспективные процессы производства биотоплив типа "drop in" и продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор) // Нефтехимия. 2019. V. 59. № 3. P. 315–324. https://doi.org/10.1134/S0028242119030110 [Palankoev T.A., Dementiev K.I., Khadzhiev S.N. Promising Processes for Producing Drop-in Biofuels and Petrochemicals from Renewable Feedstock (Review) // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 4. P. 438–446. https:// doi.org/10.1134/S096554411904011X]
- McCarthy J. L., Islam A. Lignin chemistry, technology, and utilization: A brief history // ACS Symp. Ser. 1999.
 V. 742. P. 2–66. https://doi.org/10.1021/bk-2000-0742. ch001
- Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И. Лигнин – возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // Нефтехимия. 2020. V. 60. № 3. Р. 251–269. https:// doi.org/10.31857/s0028242120030041 [Arapova O.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Moiseev I.I. Lignin as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 3. Р. 227–243. https://doi.org/10.1134/ S0965544120030044]
- Арапова О.В., Эллерт О.Г., Борисов Р.С., Чистяков А.В., Васильков А.Ю., Цодиков М.В., Гехман А.Е. Влияние способа формирования никельсодержащего катализатора на конверсию лигнина в процессе жидкофазной гидродеполимеризации //

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

Нефтехимия. 2019. V. 59. № 1. Р. 104–112. https:// doi.org/10.1134/S0028242119010052 [Arapova O.V., Ellert O.G., Borisov R.S., Chistyakov A.V., Vasil'kov A.Y., Tsodikov M.V., Gekhman A.E. Effect of the method of synthesizing a nickel-containing catalyst on lignin conversion in liquid-phase hydrodepolymerization // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 1. Р. 111–119. https:// doi.org/10.1134/S0965544119010055]

- Lyckeskog H.N., Mattsson C., Olausson L., Andersson S.I., Vamling L., Theliander H. Thermal stability of low and high Mw fractions of bio-oil derived from lignin conversion in subcritical water // Biomass Convers. Biorefinery. 2017. V. 7. № 4. P. 401–414. https://doi. org/10.1007/s13399-016-0228-4
- De S., Saha B., Luque R. Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomassderived platform chemicals into hydrocarbon fuels // Bioresour. Technol. 2015. V. 178. P. 108–118. https:// doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.065
- Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 9. P. 4044–4098. https://doi.org/10.1021/cr068360d
- Kubička D., Kaluža L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts // Appl. Catal. A Gen. 2010. V. 372. № 2. P. 199–208. https://doi. org/10.1016/j.apcata.2009.10.034
- Šimáček P., Kubička D., Šebor G., Pospíšil M. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbonbased biodiesel // Fuel. 2009. V. 88. № 3. P. 456–460. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.10.022
- Roldugina E.A., Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts // Appl. Catal. A Gen. 2018. V. 553. P. 24–35. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.008
- Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L., Slioor R., Krause A.O.I. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts // Catal. Today. 2009. V. 147. № 3–4. P. 239–246. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.037
- Ролдугина Е.А., Глотов А.П., Исаков А.Л., Максимов А.Л., Винокуров В.А., Караханов Э.А. Рутениевые катализаторы на основе микро-мезопористого носителя ZSM-5/MCM-41 для гидродеоксигенации гваякола в присутствии воды // Журнал прикладной химии. 2019. V. 92. № 8. Р. 1079–1088. https:// doi.org/10.1134/s0044461819080176 [Roldugina E.A., Glotov A.P., Isakov A.L., Maksimov A.L., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A. Ruthenium catalysts on ZSM-5/MCM-41 micro-mesoporous support for hydrodeoxygenation of guaiacol in the presence of water // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 8. Р. 1170–1178. https://doi.org/10.1134/ S1070427219080172]

- 16. Ролдугина Е.А., Шаяхметов Н.Н., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидродеоксигенация фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов на основе мезопористого носителя Al-HMS // Журнал прикладной химии. 2019. V. 92. № 9. Р. 1214– 1224. https://doi.org/10.1134/s0044461819090159 [Roldugina E.A., Shayakhmetov N.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydro-oxygenation of furfural in the presence of ruthenium catalysts based on Al-HMS mesoporous support // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 9. Р. 1306–1315. https://doi.org/10.1134/ S1070427219090167]
- Glotov A., Stavitskaya A., Chudakov Y., Ivanov E., Huang W., Vinokurov V., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y. Mesoporous metal catalysts templated on clay nanotubes // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019. V. 92. № 1. P. 61–69. https://doi.org/10.1246/ bcsj.20180207
- Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Nedolivko V., Zasypalov G., Stytsenko V., Karakhanov E., Vinokurov V. Ruthenium catalysts templated on mesoporous MCM-41 type silica and natural clay nanotubes for hydrogenation of benzene to cyclohexane // Catalysts. 2020. V. 10. № 5. P. 7–9. https://doi.org/10.3390/catal10050537
- Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Mamadli A., Vutolkina A., Ivanov A. Dendrimer-stabilized Ru nanoparticles immobilized in organo-silica materials for hydrogenation of phenols // Catalysts. 2017. V. 7. № 3. P. 12–16. https://doi.org/10.3390/catal7030086
- Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Zolotukhina A.V., Kardasheva Y.S. Hydrogenation catalysts based on metal nanoparticles stabilized by organic ligands // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 7. P. 1465–1492. https:// doi.org/10.1007/s11172-013-0212-0
- Karakanov E.A., Zolotukhina A.V., Ivanov A.O., Maximov A.L. Dendrimer-Encapsulated Pd Nanoparticles, Immobilized in Silica Pores, as Catalysts for Selective Hydrogenation of Unsaturated Compounds // ChemistryOpen. 2019. V. 8. № 3. P. 358–381. https://doi. org/10.1002/open.201800280
- 22. Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zolotukhina A.V. Selective semi-hydrogenation of phenyl acetylene by Pd nanocatalysts encapsulated into dendrimer networks // Mol. Catal. 2019. V. 469. № December 2018. P. 98–110. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.03.005
- Kulikov L., Kalinina M., Makeeva D., Maximov A., Kardasheva Y., Terenina M., Karakhanov E. Palladium Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks, Modified with Ethanolamino-Groups, for Hydrogenation of Alkynes, Alkenes and Dienes // Catalysts. 2020. V. 10. № 10. P. 1106. https://doi.org/10.3390/catal10101106
- 24. Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A. Selective hydrogena-

tion of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // Catal. Today. 2019. P. 176–184. https:// doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028

- 25. Любимов С.Е., Звинчук А.А., Корлюков А.А., Даванков В.А., Паренаго О.П. Наночастицы палладия в сверхсшитом полистироле: синтез и применение в гидрировании аренов // Нефтехимия. 2021. V. 61. № 1. Р. 87–91. https://doi.org/10.31857/S0028242121010081 [Lyubimov S.E., Zvinchuk А.А., Korlyukov А.А., Davankov V.A., Parenago O.P. Palladium nanoparticles in hypercrosslinked polystyrene: synthesis and application in the hydrogenation of arenes // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. № 1. Р. 76–80. https:// doi.org/10.1134/S0965544121010084]
- 26. Wang W., Ren H., Sun F., Cai K., Ma H., Du J., Zhao H., Zhu G. Synthesis of porous aromatic framework with tuning porosity via ionothermal reaction // Dalt. Trans. 2012. V. 41. № 14. P. 3933–3936. https://doi. org/10.1039/c2dt11996j
- 27. Куликов Л.А., Макеева Д.А., Калинина М.А. Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Рt- и Ru-катализаторы на основе пористого ароматического каркаса для гидрирования компонентов лигнинной бионефти // Нефтехимия. 2021. V. 61. № 4. Р. 461–472. https://doi.org/10.31857/S002824212104002X . Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Pt and Ru Catalysts based on porous aromatic frameworks for hydrogenation of lignin biofuel components // Petrol. Chemistry. 2021. 2021. P. 1–10. https://doi.org/10.1134/ S0965544121070045]
- 28. *Nie L., Peng B., Zhu X.* Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol to aromatics over pt/hbeta: identification of the role of acid sites and metal sites on the reaction pathway // ChemCatChem. 2018. V. 10. № 5. P. 1064–1074. https://doi.org/10.1002/cctc.201701413
- 29. Goesten M.G., Szécsényi À., de Lange M.F., Bavykina A.V., Gupta K.B.S.S., Kapteijn F., Gascon J. Sulfonated porous aromatic frameworks as solid acid catalysts // ChemCatChem. 2016. V. 8. № 5. P. 961–967. https://doi.org/10.1002/cctc.201501340
- Song W., Liu Y., Baráth E., Zhao C., Lercher J.A. Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols // Green Chem. 2015. V. 17. P. 1204. https://doi.org/10.1039/ c4gc01798f
- Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Y., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // React. Kinet. Mech. Catal. 2016. V. 117. № 2. P. 729–743. https://doi.org/10.1007/s11144-015-0956-7

- Akopyan A.V., Kulikov L.A., Polikarpova P.D., Shlenova A.O., Anisimov A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Metal-free oxidative desulfurization catalysts based on porous aromatic frameworks // Ind. Eng. Chem. Res. 2021. P. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c00886
- Bjelić A., Grilc M., Huš M., Likozar B. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships // Chem. Eng. J. 2019. V. 359. P. 305–320. https://doi.org/10.1016/j. cej.2018.11.107
- 34. Gao D., Xiao Y., Varma A. Guaiacol hydrodeoxygenation over platinum catalyst: reaction pathways and kinetics // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 43. P. 10638– 10644. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02940
- Zhu X., Lobban L.L., Mallinson R.G., Resasco D.E. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst // J. Catal. 2011. V. 281. № 1. P. 21–29. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.03.030
- 36. Hong D.Y., Miller S.J., Agrawal P.K., Jones C.W. Hydrodeoxygenation and coupling of aqueous phenolics over bifunctional zeolite-supported metal catalysts // Chem. Commun. 2010. V. 46. № 7. P. 1038–1040. https://doi.org/10.1039/b918209h
- 37. Smith H.A., Thompson R.G. 73 A Study of the catalytic hydrogenation of methoxybenzenes over platinum and

rhodium catalysts // Adv. Catal. 1957. V. 9. P. 727–732. https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60225-4

- Smith H.A., Stump B.L. A Study of the catalytic hydrogenation of hydroxybenzenes over platinum and rhodium catalysts // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 12. P. 2739–2743. https://doi.org/10.1021/ja01473a032
- Agrawal K., Verma A.M., Kishore N. Thermochemical conversion of guaiacol in aqueous phase by density functional theory // ChemistrySelect. 2019. V. 4. № 20. P. 6013–6025. https://doi.org/10.1002/slct.201900437
- 40. Liu D., Li G., Yang F., Wang H., Han J., Zhu X., Ge Q. Competition and Cooperation of Hydrogenation and Deoxygenation Reactions during Hydrodeoxygenation of Phenol on Pt(III) // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. N
 22. P. 12249–12260. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b03042
- 41. Song W., Liu Y., Baráth E., Zhao C., Lercher J.A. Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols // Green Chem. 2015. V. 17. № 2. P. 1204–1218. https://doi. org/10.1039/c4gc01798f
- Yan P., Li M.M.J., Kennedy E., Adesina A., Zhao G., Setiawan A., Stockenhuber M. The role of acid and metal sites in hydrodeoxygenation of guaiacol over Ni/ Beta catalysts // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. № 3. P. 810–825. https://doi.org/10.1039/c9cy01970g

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 5, с. 704–712

ПО МАТЕРИАЛАМ КОНФЕРЕНЦИИ

УДК 665.642:66.092-977

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГУДРОНА В ПРОЦЕССЕ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА

© 2021 г. А. В. Гончаров^{1,*}, Е. Б. Кривцов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия *E-mail: mad111-2011@mail.ru

> Поступила в редакцию 11 декабря 2020 г. После доработки 15 июня 2021 г. Принята к публикации 21 июля 2021 г.

В работе исследованы превращения высокомолекулярных гетероатомных соединений (смол, асфальтенов) остатка атмосферно-вакуумной перегонки нефти на Новокуйбышевском НПЗ в процессе термического крекинга при температуре 500°С в присутствии добавок – карбоната и ацетата кальция. Показаны характерные изменения состава продуктов крекинга в зависимости от количества добаввок. С использованием данных ¹Н ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и результатов измерения молекулярной массы определены структурно-групповые параметры молекул смол и асфальтенов исходного гудрона и продуктов крекинга при различных количествах добавок. Установлено, что применение гетерогенных добавок в количествах, не превышающих 0.5 мас. %, приводит к увеличению глубины деструкции смол и асфальтенов. Молекулы смол становятся более компактными вследствие деструкции насыщенных циклов и алифатических фрагментов, что, в свою очередь, способствует увеличению содержания масел в составе жидких продуктов крекинга.

Ключевые слова: гудрон, вакуумный остаток, смолы, асфальтены, карбонат кальция, ацетат кальция, структурно-групповой анализ, крекинг

DOI: 10.31857/S0028242121050130

В последние годы в связи с ростом энергопотребления и высоким спросом на моторное топливо (бензиновая и дизельная фракции) возникает потребность в увеличении глубины переработки нефти [1, 2]. Однако запасы «легких» нефтей неуклонно снижаются. Существующая тенденция постепенного утяжеления добываемого сырья приводит к необходимости вовлечения в нефтепереработку остатков перегонки нефтей (мазуты, гудроны и др.), тем самым повышая интерес к изучению состава, свойств и поиску путей переработки тяжелого углеводородного сырья [3]. На долю гудронов приходится до 40-50 % от общего объема переработки сырой нефти [4, 5] и это количество постепенно увеличивается. Переработка такого сырья позволит увеличить эффективность нефтепереработки с возможностью получения дополнительного количества дистиллятных фракций [6, 7]. Особенностью состава гудронов является высокая степень ароматичности структур и меньшая доля парафиновых и нафтеновых углеводородов, по сравнению с нефтью.

Основная проблема переработки тяжелого сырья – отрицательное влияние высокомолекулярных соединений на активность катализаторов вследствие образования большого количества твердого коксоподобного продукта, что, в свою очередь, приводит к дезактивации применяемых в процессах переработки катализаторов, снижает выход и качество и дистиллятных фракций [8–10]. Недостаток информации о природе, составе и структурных параметрах высокомолекулярных компонентов гудронов – главная причина невысокой глубины пе-

Элементный состав, мас. %					Компон	ентный с	остав, мас. %	T OC	Фракционный состав, мас. %			
С	Н	S	N	0	Π/C	масла	смолы	асфальтены	$I_{\rm H.K.}, C$	200–360	360-500	>500
82.28	10.73	3.04	0.19	3.76	1.56	60.7	33.6	5.7	343.0	1.4	77.9	20.7

Таблица 1. Состав и физико-химические характеристики гудрона Новокуйбышевского НПЗ

реработки такого сырья по схемам, существующим на нефтеперерабатывающих заводах. Значительная часть исследований [11–14] связана изучением химического состава и структуры нефтяных асфальтенов и смол. Для исследования молекулярной структуры применяются различные аналитические методы, позволяющие установить в них число конденсированных колец, длину алифатических цепей, функциональные группы и молекулярную массу. Однако из-за того, что смолы и асфальтены имеют сложное строение, с идентификацией их структуры возникают значительные затруднения [15–17].

Таким образом, поиск новых методов облагораживания тяжелого нефтяного сырья в настоящее время становится актуальной задачей. Одним из таких методов является применение различных гетерогенных добавок, способных оказывать влияние на деструкцию высокомолекулярных компонентов. В качестве гетерогенных добавок, применяемых в процессе термического крекинга тяжелого углеводородного сырья, возможно использование широкого круга веществ, которые могут выполнять различную функцию (инициатор крекинга, обессеривающий агент и др.). Для увеличения глубины деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов и выхода дистиллятных фракций предлагается использовать оксиды, гидроксиды, карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Авторы [18] предполагают, что данные вещества могут выступать в роли акцепторов свободных радикалов. Кроме того, известно применение карбонатов в таких промышленных процессах, как, замедленное коксование и термоконтактный пиролиз [19].

В данной работе в качестве гетерогенных добавок использовали карбонат и ацетат кальция. Карбонат кальция применяется в таких процессах, как паровая газификация и пиролиз углей, опилок, рисовой шелухи; отжиг сухих осадков сточных вод и т. д. [20–22]. При температуре более 500°С карбонат кальция распадается с образованием углекислого газа и оксида кальция. При совместной термической обработке углеводородного сырья и CaCO₃

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

оксид кальция может взаимодействовать с сероводородом и диоксидом серы, образующимися при крекинге сернистых соединений, присутствующих в сырье. В результате образуются сульфид и сульфат кальция, снижается общее содержание серы в газообразных и жидких продуктах крекинга. СО2 замедляет образование газообразных продуктов и при растворении в жидких продуктах крекинга снижает их вязкость, что позволяет уменьшишь скорость конденсации смолисто-асфальтеновых компонентов в кокс [23]. При термическом разложении ацетата кальция (> 160°С) образуется карбонат кальция и ацетон. Известно, что присутствие ацетона в реакционной среде позволяет снизить вязкость жидких продуктов крекинга при термической переработке нефтяных остатков [24] и иных видов органического сырья [25]. Взаимодействие высокомолекулярных компонентов сырья с группой СО, входящей в состав ацетона, замедляет развитие реакций их конденсации и препятствует процессам структурирования образовавшегося кокса.

Цель работы – исследование превращений смол и асфальтенов высокосернистого гудрона в процессе термического крекинга в присутствии гетерогенных добавок (карбонат и ацетат кальция).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования. Крекингу подвергали гудрон, полученный при атмосферно-вакуумной перегонке нефти на Новокуйбышевском НПЗ. Основные физико-химические характеристики объекта исследования представлены в табл. 1. Гудрон содержит в своем составе значительное количество гетероатомных (содержание серы составляет 3.04 мас. %) и смолисто-асфальтеновых компонентов, которые в процессе крекинга способны подвергаться деструкции с образованием низкомолекулярных соединений; вследствие этого увеличивается выход легких фракций.

Термическая обработка. Термическую обработку гудрона проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см³; температура процесса составляла: 400, 450 и 500°С; продолжительность процесса – от 30 до 120 мин. Масса навески объекта исследования составляла 7 г. При проведении крекинга фиксировали массу реактора до и после загрузки в него навески образца. Выход газообразных продуктов определяли по снижению массы реактора с образцом после удаления газа. Затем реактор промывали трихлорметаном и взвешивали; полученная разница между массой реактора до и после эксперимента определялась как кокс.

В качестве гетерогенных добавок в работе применяли:

– карбонат кальция («х. ч.») в количестве от 0.19; 0.24; 0.95; 9.50% от массы объекта исследования, что соответствует мольному соотношению Ca:S = 1:50; 1:40; 1:10; 1:1;

– ацетат кальция (кальций уксуснокислый, одно-водный, концентрация 99.0 мас. %, квалификация «ч») в количестве от 0.33; 0.42; 0.54; 1.65 и 16.53% от массы объекта исследования, что соответствует мольному соотношению Ca:S = 1:50; 1:40; 1:30; 1:10; 1:1.

Определение компонентного состава. Компонентный состав исходного гудрона и продуктов крекинга определяли по стандартной методике. Сначала из образца *н*-гексаном осаждали асфальтены по «холодному» методу Гольде. Затем адсорбционным способом определяли содержание масел и смол в полученных мальтенах. Анализируемый образец наносили на активированный силикагель АСК, затем смесь помещали в аппарат Сокслета. Масла элюировали *н*-гексаном, смолы – этанол-бензольной смесью в отношении 1:1.

Определение фракционного состава. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М». Прибор оснащен кварцевой капиллярной колонкой 25 м × 0.22 мм, со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Детектором – пламенно-ионизационный (ПИД); линейное повышение температуры – от 80 до 290°С, скорость нагрева термостата колонки 15 град/мин. Идентификацию углеводородов и разделение отрезков хроматограммы на бензиновую (н.к.–200) и дизельную (200–360°С) фракцию проводили по временам удерживания *н*-алканов (гексан и гексадекан), пристана и фитана.

Структурно-групповой анализ. Смолы и асфальтены, выделенные из исходного объекта исследования и продуктов его крекинга, исследованы с помощью структурно-группового анализа (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании результатов определения средней молекулярной массы, элементного состава и данных ПМР-спектроскопии [26-28]. Содержание С, Н, N, S и O устанавливали на элементном анализаторе Vario EL Cube (Германия). Молекулярную массу смол и асфальтенов измеряли методом криоскопии в нафталине на приборе «Крион», разработанном в ИХН СО РАН. Спектры ¹Н ЯМР снимали на Фурье-спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц). Растворителем являлся дейтерохлороформ; гексаметилдисилоксан использовался в качестве внутреннего стандарта при 1%-ной концентрации исследуемых веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая стабильность компонентов гудрона Новокуйбышевского НПЗ в процессе крекинга представлена в табл. 2. При термической обработке объекта исследования (400°С, продолжительность 30–60 мин и 450°С, продолжительность 60 мин) материальный баланс продуктов крекинга изменяется незначительно, преимущественно протекают процессы накопления смолисто-асфальтеновых компонентов. Увеличение продолжительности крекинга (90–120 мин) приводит к интенсификации газообразования, что вероятно связано с деструкцией новообразованных смол.

Увеличение температуры крекинга (500°С) гудрона приводит к преобладанию реакции деструкции смол и конденсации асфальтенов, которые являются прекурсорами образования твердого продукта (кокса). В продуктах термического крекинга в большинстве случаев наблюдается увеличение содержания асфальтенов, вследствие их образования из компонентов масел и смол. Содержание $S_{общ}$ в составе масел исходного гудрона составляет 1.4 мас. %. При крекинге объекта исследования (400 и 450°С, 60 мин) содержание серы в маслах снижается вследствие конденсации сернистых соединений в новообразованные смолисто-асфальтеновые компоненты. При увеличении температуры и продолжительности процесса повышается $S_{общ}$

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

			Состав пр	Фракционный состав (°С), мас. %				
Условия крекинга	газ	масла	S _{общ} в маслах	смолы	асфальтены	кокс	н.к.—200	200–360
Исх. гудрон	0.0	60.7	1.4	33.6	5.7	0.0	0.0	1.4
400°С, 60 мин	0.9	56.2	1.2	33.7	7.8	1.4	0.0	6.2
450°С, 60 мин	2.1	42.8	0.4	44.6	9.1	1.4	6.9	25.4
450°С, 90 мин	4.0	65.5	1.9	18.7	8.6	3.2	3.9	20.4
450°С, 120 мин	5.8	69.2	2.1	15.2	4.8	5.0	3.3	20.1
500°С, 30 мин	8.3	54.7	1.9	16.1	10.5	10.4	9.3	18.1
500°С, 60 мин	13.5	46.5	1.9	13.1	12.0	14.9	10.0	17.5
500°С, 90 мин	29.7	31.8	2.1	8.9	8.3	21.3	15.2	4.4

Таблица 2. Материальный баланс продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ

Таблица 3. Состав продуктов крекинга гудрона в присутствии карбоната и ацетата кальция (500°С, 30 мин)

Vалория			Состав пр	одуктов, м	Фракционный состав (°С), мас. %					
крекинга	газ	масла	S _{общ} в маслах	смолы	асфальтены	кокс	н.к.–180	180–250	250-360	
Исх. гудрон	0.0	60.7	1.4	33.6	5.7	0.0	0.0	0.0	1.4	
Крекинг	8.3	54.7	1.9	16.1	10.5	10.4	6.1	6.2	15.1	
Крекинг в присутствии карбоната кальция										
+ 0.19 мас. %	9.8	78.8	2.0	6.7	3.8	0.9	13.7	13.1	24.0	
+ 0.24 мас. %	8.5	78.8	2.1	9.0	3.5	0.2	7.1	14.8	29.2	
+ 0.95 мас. %	7.7	69.0	1.4	18.5	2.7	2.1	5.2	16.6	25.4	
+ 9.50 мас. %	6.9	51.0	1.3	29.7	7.3	5.1	9.1	8.3	16.9	
			Креки	нг в прису	утствии ацетат	а кальци	Я			
+ 0.33 мас. %	11.2	58.9	1.8	15.6	2.8	11.5	20.1	14.3	15.8	
+ 0.42 мас. %	10.8	62.2	1.8	14.2	3.0	9.8	17.1	16.9	22.3	
+ 0.54 мас. %	10.4	62.9	1.4	13.7	3.5	9.5	21.2	14.6	18.5	
+ 1.65 мас. %	9.5	63.3	1.3	14.8	3.6	8.9	16.4	7.6	17.6	
+ 16.53 мас. %	8.3	64.2	0.9	15.3	3.7	8.5	12.9	6.9	15.7	

в составе масел, что, вероятно, связано с интенсификацией деструкции смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных серосодержащих фрагментов, которые попадают в состав масел. В ранее проделанной работе [29] были установлены кинетические параметры крекинга компонентов гудрона Новокуйбышевского НПЗ.

Анализ фракционного состава показал, что наибольшее содержание дистиллятных фракций в жидких продуктах достигается при крекинге гудрона в условиях 450°С 60 мин; с увеличением температуры и продолжительности термообработки постепенно их выход снижается. Однако, вслед-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

ствие низкого содержания масел в составе жидких продуктов крекинга и в целях снижения продолжительности процесса для проведения дальнейших исследований выбраны условия 500°С при продолжительности 30 мин.

В табл. 3 представлен материальный баланс и компонентный состав продуктов крекинга гудрона в присутствии добавок карбоната и ацетата кальция. Установлено, что применение добавки карбоната кальция (0.19 и 0.24 мас. %) приводит к интенсификации реакций деструкции высокомолекулярных компонентов: содержание смол снижается практически на 82 отн. % (по сравнению

с исходным гудроном); увеличивается количество масел и дистиллятных фракций в жидких продуктах крекинга; реакции конденсации асфальтенов в твердые продукты крекинга замедляются. Содержание газообразных продуктов увеличивается незначительно (по сравнению с крекингом). Увеличение количества добавки до 9.50 мас. % приводит к изменению баланса реакций крекинга и конденсации компонентов гудрона. Реакции крекинга смол замедляются, происходит конденсация компонентов масел в смолы и в асфальтены, увеличивается коксообразование. Вероятно, увеличение количества СО₂, выделяющегося при термическом разложении карбоната кальция, замедляет реакции образования углеводородных газов и компонентов дистиллятных фракций, которые в условиях эксперимента имеют газообразное агрегатное состояние (т.е. собственно реакции крекинга). Высокое содержание смол в исходном гудроне и тот факт, что их термическая стабильность значительно ниже масел позволяют сделать предположение, что увеличение количества добавки будет, в первую очередь, замедлять реакции крекинга именно смол. Снижение содержания серы в маслах, выделенных из жидких продуктов крекинга, можно объяснить взаимодействием карбоната и образующегося из него оксида кальция с сернистыми соединениями, присутствующими в маслах. В результате, сера переходит в состав твердых продуктов крекинга в виде сульфида и сульфата кальция, а углеводородные фрагменты серосодержащих соединений конденсируются, что приводит к увеличению содержания смол в составе жидких продуктов крекинга.

В присутствии небольших количеств добавки ацетата кальция (0.33–0.42 мас. %) интенсифицируются реакции крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов с образованием компонентов масел (доля смол в продуктах крекинга снижается до 14.2 мас. %, асфальтенов – до 3.0 мас. %). Увеличение количества добавки ацетата кальция (до 1.65 мас. %) способствует изменению скоростей протекающих реакций, начинают преобладать реакции новообразования компонентов смол над скоростью реакций их деструкции. Дальнейшее повышение количества добавки до 16.53 мас. % приводит к замедлению реакций газообразования и конденсации компонентов сырья по маршруту масла — смолы — асфальтены — кокс. Вероятно, крупные радикалы, образующиеся при крекинге молекул смол и асфальтенов, взаимодействуют с ацетоном, образующимся при термическом распаде ацетата кальция, в результате чего реакции конденсации (т.е. взаимодействие этих радикалов друг и другом) замедляются. Увеличение количества ацетона в реакционной среде (при увеличении количества добавки) позволяет снизить вязкость жидких продуктов крекинга, что также препятствует процессам структурирования образовавшегося кокса. В присутствии ацетата кальция достигается наибольшая степень удаления серы из масел -53 отн. % (по сравнению с маслами жидких продуктов термического крекинга гудрона). Вероятно, реакционная способность продуктов распада ацетата кальция по отношению к серосодержащим соединениям выше, чем карбоната и оксида кальция.

добавки карбоната Применение кальция (0.19 мас. %) приводит к увеличению содержания бензиновой и дизельной фракции в жидких продуктах (по сравнению с крекингом), что, вероятно, объясняется глубокой деструкцией смолистых компонентов. Увеличение количества добавки, напротив, замедляет крекинг смол, что приводит к снижению содержанию фракции н.к.-360°С. Использование ацетата кальция (0.42 мас. %) позволяет увеличить содержание фракции н.к.-360°С до 56.3 мас. %. Увеличение количества ацетата, также, как и в случае с карбонатом кальция приводит к снижению содержания дистиллятных фракций в составе жидких продуктов крекинга.

Для оценки не только количественного, но и качественного изменения высокомолекулярных компонентов в результате термической обработки гудрона в присутствии добавок карбоната и ацетата кальция проведен их структурно-групповой анализ (табл. 4). Было установлено, что усредненная молекула смол гудрона Новокуйбышевского НПЗ имеет молекулярную массу, равную 600 а.е.м., число блоков – 1.5, общее число колец – 6.3. Значение С_а указывает на то, что усредненная молекула смол содержит более пяти атомов углерода в α-положении к ароматическому кольцу. При термическом крекинге с добавкой карбоната кальция (0.19 мас. %) молекулярная масса составляет 303 а.е.м. Снижается содержание гетероатомов в составе усредненной молекулы смол. Число атомов серы снижается в три раза, что, вероятно, объясняется меньшей терми-

			Смолы			Асфальтены				
		карбонат	кальция	ацетат і	кальция		карбонат	кальция	ацетат	кальция
Параметры ^а	исх. гудрон	+ 0.19 мас. %	+ 9.50 мас. %	+ 0.42 mac. %	+ 16.53 mac. %	исх. гудрон	+ 0.19 мас. %	+ 9.50 мас. %	+ 0.42 мас. %	+ 16.53 mac. %
				Молекуля	оная масса	, а.е.м.				
	600	303	419	370	448	718	643	604	684	659
			Чис	ло атомов	в средней	молекуле:				
Ν	0.6	0.4	0.5	0.3	0.3	0.9	0.8	0.4	0.6	0.8
S	0.8	0.3	0.5	0.5	0.5	1.1	0.6	0.6	0.3	0.7
0	1.3	1.1	1.1	2.6	1.8	1.5	3.1	4.0	2.0	2.5
				Число бло	оков в мол	екуле:	i.		i	
m _a	1.5	1.4	1.6	1.5	1.4	2.0	1.8	1.9	2.1	2.0
				Кольц	евой соста	ав:			1	1
K _o	6.3	6.3	5.6	4.1	5.8	13.4	21.2	12.7	17.4	18.4
K _a	3.1	2.5	3.5	3.0	2.7	5.6	4.8	5.1	5.7	5.3
K _{Hac}	3.2	3.8	2.1	1.1	3.1	7.8	16.5	7.6	11.7	13.2
		1		Фактор а	ароматичн	ости:	I		1	1
f_{a}	32.0	53.6	52.6	54.9	38.9	46.5	43.0	53.2	49.8	47.7
		Число	углероднь	IX ATOMOB	разного ти	па в средн	ей молеку	ле:	I	1
C _a	13.1	11.2	15.2	13.0	11.7	23.1	19.2	21.3	24.7	21.9
C _H	13.2	8.7	8.5	4.2	12.6	24.7	23.7	18.0	23.5	22.6
C_n	14.6	1.0	5.3	6.5	5.8	1.9	1.8	0.8	1.3	1.5
C _α	5.6	3.8	5.3	5.0	5.0	7.9	5.5	7.0	8.2	9.2
Cγ	3.6	1.0	1.4	0.9	1.8	1.9	1.8	0.8	1.3	1.5
		I	Степень	замещенн	ости арома	атических	ядер:	1	1	1
σ	0.6	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.6

Таблица 4. Структурно-групповые параметры смол и асфальтенов гудрона Новокуйбышевского НПЗ (500°С, 30 мин)

^а C_a – углерод в ароматических циклах. C_н – углерод в нафтеновых кольцах. C_n – углерод в алифатических фрагментах. C_α – число атомов углерода в связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах. Количество колец: K₀ – общее. K_a – ароматических. K_{нас} – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

1.1

1.3

1.0

0.6

ческой стабильностью молекул смол, содержащих атом серы. Общее число колец остается практически неизменно, однако преобладающими становятся нафтеновые циклы. Доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) увеличивается до 53.6%. Снижается число атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы с 14.6 до 1.0, как следствие уменьшается атомное отношение H/C. Увеличение количества добавки карбоната кальция (9.50 мас. %) приводит к повышению молекулярной массы

0.9

0.8

1.4

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

H/C

усредненной молекулы смол до 419 а.е.м. В усредненном структурном блоке молекул смол общая доля циклов (K_0) незначительно уменьшается, при этом происходит увеличение доли ароматических циклов (K_a) и снижение нафтеновых ($K_{\text{нас}}$), а доля алифатических структур (C_n) увеличивается с 1.0 до 5.3.

1.2

0.8

0.8

Молекулярная масса усредненной молекулы смол, выделенных из жидких продуктов крекинга в присутствии ацетата кальция (0.42 мас. %), снижается до 370 а.е.м. Смолы состоят из одного или двух блоков ($m_a = 1.5$). В качестве структурных блоков выступают тетрациклические фрагменты $(K_0 = 4.1)$, состоящие преимущественно из трех ароматических ($K_a = 3.0$) и одного нафтенового циклов ($K_{\text{нас}} = 1.1$). Число метильных групп, не соединенных с ароматическими ядрами, в структурном блоке усредненной молекулы смол меньше единицы ($C_{\gamma} = 0.9$). Это указывает на небольшую длину имеющихся алифатических цепей. Содержание атомов азота и серы в усредненной молекуле снижается практически в 2 раза, содержание кислорода увеличилось до 2.6 (по сравнению с исходными смолами). Увеличение количества добавки ацетата кальция (16.53 мас. %) приводит к увеличению молекулярной массы молекулы до 448 а. е. м. Число структурных блоков изменяется незначительно, при этом структурный блок состоит из двух-трех ароматических (Ка = 2.65) и трех нафтеновых циклов ($K_{\text{нас}} = 3.10$), что приводит к снижению ароматичности молекулы (f_a) до 38.9 %. Алкильные заместители в рассматриваемых блоках содержат пять атомов углерода. Количество атомов углерода в парафиновых структурах (C_n) составляет 5.8, в расчете на структурную единицу. Количество групп СН₃, не связанных с ароматическими ядра составляет (С_v) 1.8. Содержание атомов азота и кислорода в усредненной молекуле снижается до 0.3 и 1.8 соответственно.

Согласно данным структурно-группового анализа усредненная молекула асфальтенов исходного гудрона Новокуйбышевского НПЗ имеет молекулярную массу 718 а.е.м. и состоит преимущественно из нафтеновых и ароматических колец. Усредненная молекула двухблочная, общее число колец 13.4 (5.6 – ароматические, 7.8 – нафтеновые). При крекинге с добавкой карбоната кальция (0.19 мас. %) средняя молекулярная масса асфальтенов снижается с 718 до 643 а.е.м. Количество колец увеличивается на 7.8 до 21.2, за счет увеличения числа нафтеновых циклов, вследствие чего доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) снижается на 3.46 отн. %. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (С_n) снижается незначительно с 1.9 до 1.8. Число атомов кислорода в составе средней молекулы увеличилось в 2 раза. Увеличение количества добавки приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 604 а.е.м., f_a до 53.2%. Снижается число атомов углерода в алифатических фрагментах молекулы с 1.8 до 0.8. Общее число колец изменилось с 21.2 до 12.7, преимущественно за счет уменьшения количества нафтеновых колец (с 16.5 до 7.6).

При крекинге гудрона в присутствии ацетата кальция происходит снижение молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов до 684 а.е.м. и снижается содержание атомов серы практически в 4 раза, азота – в 1.5 раза, что, возможно, объясняется деструкцией структурных блоков молекул асфальтенов, содержащих гетероатомы. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается с 1.9 до 1.3, за счет чего отношение H/C также уменьшается до 0.8. Общее число колец изменилось с 13.4 до 17.4, преимущественно за счет увеличения количества нафтеновых колец с 7.8 до 11.7.

Увеличение количества добавки ацетата кальция до 16.53 мас. % приводит к снижению молекулярной массы асфальтенов до 659 а.е.м. Число блоков изменяется несущественно, что указывает на термическую устойчивость молекул асфальтенов. Количество колец в усредненной молекуле увеличивается на 5, за счет образования нафтеновых циклов. Увеличивается содержание атомов азота в усредненной молекуле асфальтенов до 0.8 и кислорода до 2.5. Степень замещенности ароматических ядер (σ_a) составляет 0.6.

В результате выполненных исследований показано, что крекинг высокосернистого гудрона в присутствии оптимальных количеств гетерогенных добавок карбоната (0.19 мас. %) и ацетата кальция (0.42 мас. %) приводит к увеличению содержания углеводородной части (масел) в продуктах крекинга, снижению содержания смол и асфальтенов, увеличивается выход целевых продуктов (бензины и дизельная фракция). Увеличение выхода масел (по сравнению с составом продуктов термического крекинга гудрона) объясняется замедлением реакций конденсации смол (исходное содержание которых превышает 33 мас. %) по маршруту смолы → асфальтены → кокс. Применение добавок позволяет снизить содержание сернистых соединений в жидких продуктах крекинга, в т.ч. в составе масел. Наибольшая степень удаления серы достигается при добавлении ацетата кальция (16.53 мас. %) и составляет 36 отн. % от их исходного содержания в маслах. На основании данных структурно-группового анализа смол показано, что при крекинге гудрона уменьшается число атомов серы и азота в составе усредненной молекулы смол. Исходные смолы представлены в равных долях одно- и двухблочными молекулами с небольшой молекулярной массой. Распад двухблочных молекул смол на два структурных фрагмента приводит к образованию соединений, входящих в состав масел. Результатом процессов разрушения нафтеновых колец и отрыва алифатических фрагментов, присутствующих как в одно-, так и двухблочных молекулах смол, является образование наиболее низкомолекулярных продуктов крекинга – газов и компонентов фракции н.к. – 180°С. Снижается молекулярная масса и атомное отношение Н/С, увеличивается фактор ароматичности в усредненной молекуле смол жидких продуктов крекинга, т.е. молекула становится более компактной с преобладанием в структуре ароматических фрагментов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гончаров Алексей Викторович, аспирант, мл. науч. сотр., ORCID: http://orcid.org/0000-0003-1993-1828

Кривцов Евгений Борисович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ORCID: http://orcid.org/0000-0001-5994-0388

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Соснин Г.А., Заикина О.О., Елецкий П.М., Яковлев В.А. Каталитический паровой крекинг гудрона в присутствии дисперсных катализаторов на основе различных металлов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 5 2021

2018. T. 329. № 12. C.145–154. https://doi.org/10.18799/ 24131830/2018/12/30.

- Sawarkar A.N. Upgrading of Mumbai High vacuum residue // Petroleum Science and Technology. 2019.
 V. 37. №. 9. P. 1090–1098. https://doi.org/10.1080/1091 6466.2019.1575875
- Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромысловое дело. 2004. № 5. С. 47–50.
- 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
- Che Y., Hao J., Zhang J., Qiao Y., Li D., Tian Y. Vacuum residue thermal cracking: product yield determination and characterization using thermogravimetry–Fourier transform infrared spectrometry and a fluidized bed reactor // Energy&Fuels. 2018. V. 32. № 2. P. 1348– 1357. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03364
- Kaminski T., Husein M.M. Thermal cracking of atmospheric residue versus vacuum residue // Fuel Processing Technology. 2018. V. 181. P. 331–339. https:// doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.10.014
- Sahu R., Song B.J., Im J.S., Jeon Y., Lee Ch W. A Review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues // J. of industrial and Engineering Chemistry. 2015. V. 27. P. 12–24. https://doi.org/10.1016/j. jiec.2015.01.011
- Lababidi H.M.S., Sabti H.M., Al Humaidan F.S. Changes in asphaltenes during thermal cracking of residual oils // Fuel. 2014. V. 117. P. 59–67. https://doi.org/10.1016/j. fuel.2013.09.048
- Gawel I., Boviarska D., Biskupski P. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 295. № 1. P. 89–94. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001
- Verstraete J.J., Schnongs Ph., Dulot H., Hudebine D. Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions // Chemical Engineering Science. 2010. V. 65. P. 304–312. https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.08.033
- 11. *Boysen R.B., Schabron J.F.* The Automated asphaltene determinator coupled with saturates, aromatics, and resins separation for petroleum residua characteriza-

tion // Energy&Fuels. 2013. V. 27. P. 4654–4661. https:// doi.org/10.1021/ef400952b

- Sjoblom J., Simon S., Xu Zh. Model molecules mimicking asphaltenes // Advan. in Colloid and Interface Science. 2015. V. 218. P. 1–16. https://doi.org/10.1016/j. cis.2015.01.002
- Flego C., Zannoni C. Direct insertion probe-mass spectrometry: a useful tool for characterization of asphaltenes // Energy&Fuels. 2010. V. 24. № 11. P. 6041–6053. https://doi.org/10.1021/ef100984y
- Wong G.K., Yen T.F. An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure // J. of Petrol. Science and Engineering. 2000. № 28. P. 55–64.
- Галимова Г.А., Юсупова Т.Н., Ибрагимова Д.А., Якупов И.Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 20. С. 60–64.
- Ancheyta J., Trejo F., Rana M.S. Asphaltenes chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. CRC Press–Taylor & Francis Group: New York, NY, USA, 2009. p. 441.
- Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. investigation of asphaltene chemical structural modification induced by thermal treatments // Energy & Fuels. 2009. V. 23. P. 4486–4495. https://doi.org/10.1021/ef900206n
- Сыроежко А.М., Фбдельхафид Ф., Малов И.М., Потехин В.М., Ларина Н.В., Блохин А.И., Гольмиток Э.И., Кожицев Д.В., Петров М.С., Салихов Р.М., Онуфриенко С.В. Способ термохимической переработки нефтяных гудронов в смесях с природными активаторами крекинга // Патент России № 2338773. 2008.
- Стуков М.И., Загайнов В.С., Посохов Ю.М., Косорогов С.А., Зорин М.В., Чернавин А.Ю., Кобелев В.А., Валявин Г.Г., Запорин В.П., Сухов С.В., Бидило И.В., Мамаев М.В. Способ нейтрализации влияния серы при производстве компонентов кокса // Патент России № 2451056. 2012.
- Murakami K., Sato M., Tsubouchi N., Ohtsuka Ya., Sugawara K. Steam gasification of Indonesian subbituminous coal with calcium carbonate as a catalyst raw material // Fuel Processing Technology. 2015. V. 129. P. 91–97. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.023

- Liu Sh., Wang M., Zhang K., Yu Zh., Yang S., Shangguan J., Zhang G., Du W., Li J., Liu Yu. Sulfur retention efficiency of clean coke produced by co-pyrolysis of coal with CaCO₃ to substitute household coal // Carbon Resources Conversion. 2021. V. 4. P. 142–149. https:// doi.org/10.1016/j.crcon.2021.04.001
- Zhang Yu., Cui H., Yi W., Song F., Zhao P., Wang L., Cui J. Highly effective decarboxylation of the carboxylic acids in fast pyrolysis oil of rice husk towards ketones using CaCO₃ as a recyclable agent // Biomass and Bioenergy. 2017. V. 102. P. 13–22. https://doi. org/10.1016/j.biombioe.2017.04.004
- 23. *Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головко А*.К. Способ конверсии гудронов // Патент России № 2664548. 2018.
- 24. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Басин М.Б., Имаров А.К., Усманов Р.М. Способ переработки остаточных нефтепродуктов // Патент России № 1587911. 1994.
- Wang X., Xie X., Sun J., Liao W. Effects of liquefaction parameters of cellulose in supercritical solvents of methanol, ethanol and acetone on products yield and compositions // Bioresource Technology. 2019. V. 275. P. 123–129. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.047
- 26. Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивирилов П.П., Бейко О.А., Головко А.К., Плюснин А.К., Савиных Ю.В. Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука СО. 1988. 288 с.
- Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 443–449.
- Patrakov Yu.F., Kamyanov 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
- 29. Кривцов Е.Б., Гончаров А.В. Влияние добавок стирола на кинетику крекинга компонентов высокосернистого гудрона // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 394–400. [Krivtsov E.B., Goncharov A.V. Effect of styrene additives on the cracking kinetics of components of high-sulfur vacuum residue // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 3. P.358–364.] https://doi.org/10.1134/ S0965544120030111