СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 6, 2021

К юбилею А.С. Беренблюма 715

Биоизобутанол – перспективное сырье для производства «зеленых» углеводородов и полупродуктов нефтехимии (обзор)
А. Г. Дедов, А. А. Караваев, А. С. Локтев, А. К. Осипов 716

Изомеризация ксилолов (обзор)
Н. Р. Демихова, М. И. Рубцова, В. А. Винокуров, А. П. Глотов 737

Перспективы технологий получения синтетических основ моторных масел (обзор)
С. И. Сулима, В. Г. Бакун, Н. С. Чистякова, М. В. Ларина, Р. Е. Яковенко, А. П. Савостьянов 760

Генезис хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах (обзор)
А. Г. Бадамшин, В. В. Носов, А. Ю. Пресняков, А. И. Волошин, Е. Ю. Невядовский, В. А. Докичев 776

Влияние высокотемпературных обработок на свойства композита «углеродные нанотрубки–нефтяной кокс»
В. В. Чесноков, А. С. Чичкань, В. Н. Пармон 788

Разработка перспективных материалов защитного слоя для каталитических реакторов с применением компьютерного моделирования и аддитивных технологий
П. А. Никульшин, В. С. Дорохов, О. Л. Овсиенко, М. В. Рогозина, Н. А. Аникеев, И. В. Сидельников, С. С. Чугунов 796

Прогнозирование границы области осаждения асфальтенов с использованием эмпирических уравнений и модели уравнения состояния
Syed Imran Ali, Javed Haneef, Syed Talha Tirmizi, Shaine Mohammadali Lalji, Anas Nabil Sallam Hezam 808

О механизме превращения метана в некаталитических процессах его термической, паровой и углекислотной конверсии
Э. Бузилло, В. И. Савченко, В. С. Арутюнов 820

Неокислительная конверсия метана на катализаторе Mo/HZSM-5
Ж. Б. Будаев, Л. Л. Коробицына, Е. П. Мещеряков, И. А. Курзина, А. В. Восмериков 827

Совместное превращение метана и этана на резистивном фехралевом катализаторе в присутствии кислорода
А. Р. Осипов, В. А. Борисов, В. Л. Темерев, Д. А. Шляпин 838

Влияние радиационно-химической активации композита родий*хитозан на свойства цеолитного катализатора конверсии диметилового эфира в низшие олефины
Т. И. Батова, Т. К. Обухова, Н. В. Колесниченко, В. А. Александрова 848

Иммобилизованные кислотные катализаторы в окислении серосодержащих соединений пероксидом водорода
В. С. Горбунов, А. А. Брыжин, А. Г. Попов, И. Г. Тарханова 858

Эпоксидирование аллилхлорида в присутствии вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P(V), As(V), Si(IV) в условиях межфазного катализа
Л. П. Паничева , Г. П. Метелёва, О. В. Агейкина, С. А. Паничев 869

Повышение стойкости к окислению базового масла на основе азофенольных добавок: экспериментальные и теоретические исследования
Ashraf M. Ashmawy, Maher I. Nessim, W. I. El-Dougdoug, Sayed K. Attia, M. H. Arief, and M. H. Zidane 875

Влияние строения полимеров высших алкил(мет)акрилатов на их диспергирующие свойства в нефтяном масле И-20А
Е. А. Большакова, О. А. Казанцев, И. Р. Арифуллин, Д. М. Каморин, А. А. Мойкин, А. С. Меджибовский, А. С. Симагин 890

Влияние концентрации растворенного кислорода на сверхкритическое термическое окислительное коксование авиационного керосина RP-3
Qin Huang, Yu Chen, Zewei Bao, Quan Zhu 899

Поверхностно-активное вещество на основе N-алкилированного глицина: эффективная высокотемпературная биоразлагаемая пенообразующая добавка для буровых растворов с использованием коллоидного газового афрона
Wenxi Zhu, Xiuhua Zheng 909

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

Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистых природных битумов
Е. Б. Кривцов, Н. Н. Свириденко 926

30 октября 2021 года исполнилось 80 лет известному советскому и российскому ученому и педагогу, доктору химических наук, профессору Анатолию Семеновичу Беренблюму.

А.С. Беренблюм известен научной общественности как крупный специалист в области нефтехимии и органической химии, гомогенного и гетерогенного катализа, химической кинетики, физической и координационной химии. За время профессиональной деятельности он проявил себя талантливым руководителем, организовавшим в разные периоды не менее 4-х успешных научных коллективов, решающих как фундаментальные, так и прикладные задачи. Его классические работы лежат в русле таких актуальных для нефтехимии направлений, как селективное гидрирование ацетиленов и сопряженных диенов до олефинов, алкилирование изобутана олефинами до высокооктановых изопарафинов, деоксигенация высших жирных кислот из возобновляемого сырья до парафинов и олефинов. Исследования А.С. Беренблюма с сотрудниками в области теоретического и прикладного катализа, в том числе по применимости известного постулата Ленгмюра, высоко оценены не только в нашей стране, но и далеко за ее пределами. Оживленный отклик вызывают его высоко цитируемые публикации в области кинетики и механизма химических реакций, протекающих на поверхности носителей. Он является автором оригинальных методик приготовления нанесенных гетерогенных катализаторов, истинным мастером постановки и анализа результатов сложного эксперимента.

А.С. Беренблюм – прекрасный педагог и популяризатор науки. Он автор оригинальных учебных курсов по гетерогенному катализу, преподаваемых в МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Его многочисленные ученики и сотрудники успешно продолжают и развивают предложенные им направления и идеи во многих странах мира. Он был инициатором и многолетним руководителем совместной российско-датской образовательной программы, учрежденной компанией «Хальдор Топсе» для лучших российских аспирантов, работающих в области катализа и химии поверхности. Эта уникальная программа, действующая четверть века, способствовала подготовке более 150 отечественных специалистов мирового класса.

А.С. Беренблюм является автором 200 статей в высокорейтинговых международных журналах, десятков патентов, монографий и учебных пособий.

Желаем юбиляру крепкого здоровья, новых творческих достижений и удачи во всех сферах его деятельности.

Ученики, коллеги, друзья.

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 716–736

УДК 547.264:665.71

БИОИЗОБУТАНОЛ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА «ЗЕЛЕНЫХ» УГЛЕВОДОРОДОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ (ОБЗОР)

© 2021 г. А. Г. Дедов[1,2], А. А. Караваев[1,*], А. С. Локтев[1,2], А. К. Осипов[1]

[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия*
[2] *Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия*
[*]*E-mail: aleksankarav@yandex.ru; genchem@gubkin.ru*

Поступила в редакцию 30 августа 2021 г.
После доработки 13 октября 2021 г.
Принята к публикации 18 октября 2021 г.

Рассмотрены существующие подходы к получению и организации производства биоизобутанола. Обсуждаются пути его использования как компонента моторного топлива и в качестве перспективного сырья для получения «зеленых» углеводородов и других продуктов нефтехимии, способствующих развитию низкоуглеродной экономики. Особое внимание уделено каталитическим процессам переработки изобутанола в изобутилен и бутены, ароматические углеводороды, фракцию олефинов C_2–C_4, водородсодержащие газы. Приводятся данные о механизме превращений изобутанола на цеолитных катализаторах.

Ключевые слова: биоизобутанол, зеленая химия, низкоуглеродная экономика, каталитические процессы, полупродукты нефтехимии

DOI: 10.31857/S0028242121060198

Получение продуктов нефтехимии переработкой возобновляемого сырья растительного происхождения привлекает возрастающее внимание исследователей во всем мире [1–3]. Это направление исследований соответствует принципам «зеленой» химии, а также декарбонизации экономики, поскольку рост биомассы осуществляется за счет утилизации диоксида углерода [4–6]. Начавшаяся перестройка глобальной экономики в направлении низкоуглеродного развития сопровождается радикальными инициативами ЕС по защите своего рынка от «грязных» товаров путем введения углеродного налога, мероприятиями Китая и других стран по борьбе с изменением климата. Биоизобутанол (изобутанол) – одно из ключевых соединений, получаемых переработкой биомассы. Его использование в качестве добавок к моторному топливу и сырья для нефтехимии способно внести существенный вклад в производство «зеленых» углеводородов и других полупродуктов.

В настоящей работе наряду с общепринятым обозначением 2-метилпропанола-1, называемого также изобутиловый спирт, или изобутанол, в ряде случаев использован термин «биоизобутанол». Этим мы хотим подчеркнуть, что изобутанол получен именно в процессе переработки биомассы, по аналогии с термином «биоэтанол», введенным ГОСТ Р 52808–2007: биоэтанол – этанол, изготовляемый из биомассы и/или биологически разлагаемых компонентов отходов и используемый в качестве биотоплива. В тех случаях, когда способ получения изобутанола не является принципиально важным, будет использован традиционный термин «изобутанол».

Большой вклад в создание процесса получения биоизобутанола ферментацией углеводов – продуктов переработки биомассы, внесли работы коллектива проф. Ф. Арнольд (США) [7–9]. Промышленное производство биоизобутанола из углеводов реализовано компаниями Gevo и Butamax [10, 11]. Сырьем для производства биоизобутанола как правило являются углеводы, которые можно получить из биомассы различного происхождения. В свою очередь, получаемый биоизобутанол рассматривается производителями как ценное сырье для синтеза важных полупродуктов нефтехимии: изобутена

и бутенов, *n*-ксилола, водорода и др. Также он может служить компонентом моторных топлив, способным заменить этанол.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОИЗОБУТАНОЛА ФЕРМЕНТАЦИЕЙ УГЛЕВОДОВ

Интерес к использованию биоизобутанола как сырья для нефтехимии во многом обусловлен последними достижениями в области биотехнологии, позволившими компаниям Gevo [12, 13] и Butamax [14, 15] реализовать промышленные процессы получения биоизобутанола из углеводов – продуктов переработки биомассы. Следует особо отметить работы в данной области под руководством проф. Ф. Арнольд по созданию критически важных ферментов для этой цели [7–9, 16–19]. За проведенные исследования Ф. Арнольд удостоена Нобелевской премии по химии за 2018 г. Согласно данным, находящимся в открытом доступе, в разработанном и реализованном компанией Gevo технологическом процессе получения биоизобутанола из 1 кг зерна кукурузы производится примерно 0.24 кг биоизобутанола [20]. Достигнутый выход биоизобутанола делает его конкурентноспособным с сырьем «нефтяного» происхождения и позволяет рассматривать биоизобутанол как альтернативное сырье для ряда процессов получения полупродуктов нефтехимии.

Синтез биоизобутанола из углеводов осуществим с использованием ряда микроорганизмов, таких, как *Saccharomyces cerevisiae*, *Corynebacterium glutamicum*, *Bacillus Subtilis*, *Escherichia coli* и *Clostridium cellulyticum* [21–24] и др. При получении биоизобутанола с использованием генно-модифицированного *Saccharomyces cerevisiae* выход биоизобутанола составил 6.6 мг/г глюкозы [21] и 15 мг/г глюкозы [22]. При блокировании конкурирующих реакций теоретический выход биоизобутанола может достигать 1 моль на моль глюкозы, или 0.41 г/г глюкозы. В работе [25] изучалось получение биоизобутанола из глюкозы с помощью генно-модифицированных микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*. Более высокий выход биоизобутанола 0.35 г/г (0.86 моль/моль) получен при использовании микроорганизма *Bacillus subtilis.* При использовании микроорганизма *Corynebacterium glutamicum* [24] выход биоизобутанола составил 0.77 моль/моль глюкозы. При использовании модифицированного штамма *Bacillus subtilis* в условиях ферментации с периодической подпиткой раствора углеводами удавалось получить 5.5 г/л изобутанола или 0.36 моль/моль глюкозы [26].

Наряду с глюкозой, в лабораторных исследованиях в качестве ферментативного сырья для получения изобутанола используют углеводы, производимые из различного растительного сырья, включая кукурузу, пшеницу, сорго, ячмень и сахарный тростник и др. [27].

В работе [28] изобутанол получали ферментацией гидролизованного жома сахарного тростника с использованием *Enterobacter aerogenes* с удаленными ферментами, образующими побочные продукты. Выделение продукта осуществляли с помощью превапорационной мембраны. Производительность по изобутанолу достигала 0.32 г/л в час.

Авторы [29] исследовали возможность получения изобутанола из целлюлозы с использованием комбинации бактерий, включающих *Cellulosilyticum lentocellum*, разлагающей целлюлозу до углеводов, продуцирующей изобутанол *E. Coli* и третьей бактерии *Geobacter Metallireducens*, перерабатывающей образующиеся побочные продукты. Система не теряла стабильности и позволяла получать 7.7 г/л изобутанола.

Показано, что добавление NADH-зависимой алкогольдегидрогеназы, полученной из *Lactococcus lactis* (AdhA), к *Shimwellia blattae* (p424IbPSO) привело к увеличению выхода изобутанола на 19.3%. Рекомбинантный штамм *Shimwellia blattae* (p424IbPSO, PIZPN TAB), содержащий трансгидрогеназу PntAB, позволял получить на 39.0% больше изобутанола, чем исходный штамм, достигая производительности 5.98 г/л [30]. Оба штамма показали значительное снижение выхода побочных продуктов – молочной кислоты и этанола.

В [31] использовали олигонуклеотид-направленный мутагенез для создания *Saccharomyces cerevisiae* с повышенной толерантностью к изобутанолу. Этим методом получили штамм с высокой жизнеспособностью в среде, содержащей 16 г/л изобутанола. Полученный штамм позволил увеличить титр изобутанола на 49.9% по сравнению с исходным.

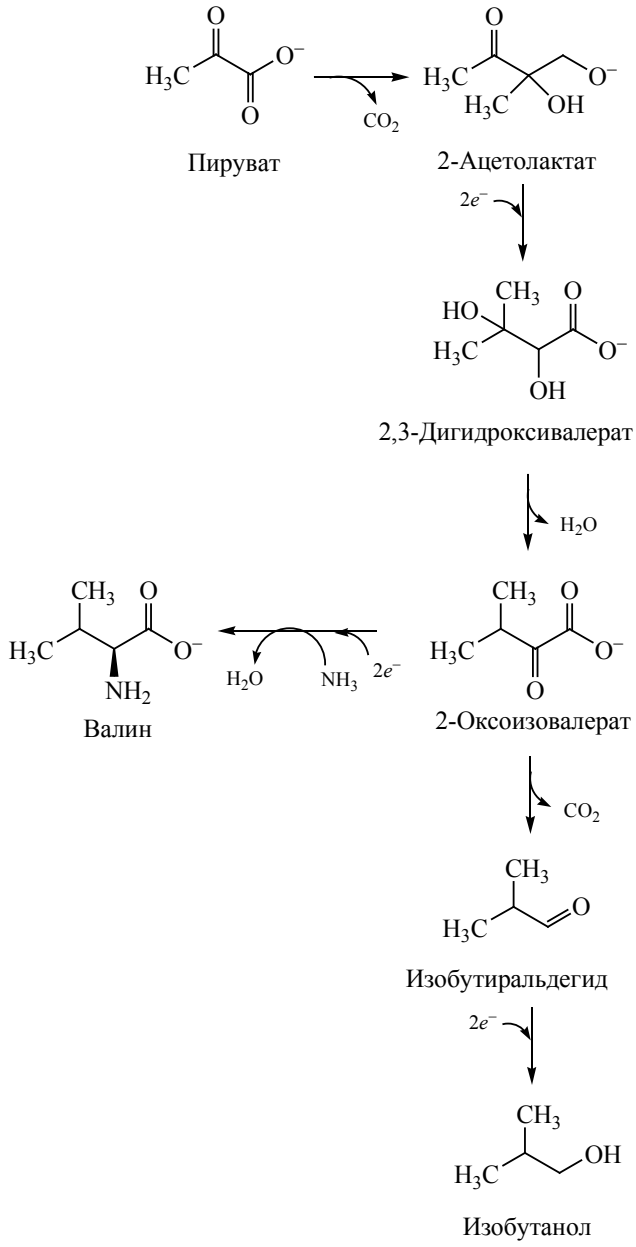


Рис. 1. Схема получения изобутанола под действием *S. Cerevisiae* (адаптирована из [7, 25]).

Также для производства изобутанола используют модифицированные штаммы *Pseudomonas putida* в аэробных условиях [32, 33]. Авторы [32] получили модифицированный штамм *P. putida* KT2440, который показал выход изобутанола 22 ± 2 мг на грамм глюкозы в аэробных условиях. В дальнейшем авторы масштабировали данный процесс для 30-литрового биореактора [33]. В результате двухступенчатого биопроцесса с разделенными стадиями роста бактерий и производства изобутанола в микроаэробных условиях был достигнут выход 60 мг изобутанола на 1 г глюкозы; при этом были предотвращены нежелательные потери углерода в виде 2-кетоглюконовой кислоты.

В [34] описан процесс получения изобутанола из пустых гроздей масличной пальмы с использованием *Escherichia coli* JK209: из 1 кг подвергнутого гидролизу исходного сырья можно получить 80.1 г изобутанола.

Ф. Арнольд и сотр. [7] удалось получить 100%-ный выход биоизобутанола с использованием генно-модифицированного микроорганизма *Escherichia coli*. При организации непрерывного извлечения образующегося биоизобутанола из ферментационной массы в лабораторных условиях, достигается стабильный выход биоизобутанола 0.29 г/г глюкозы [35].

Таким образом, целый ряд микроорганизмов позволяет получать биоизобутанол из углеводов – продуктов переработки биомассы. Однако для крупномасштабного производства биоизобутанола из зерна кукурузы компанией Gevo был использован генно-модифицированный *Saccharomyces cerevisiae* [3]. Данный микроорганизм крайне устойчив к воздействию продуктов ферментации и может работать при меньших значениях pH. Запатентованный компанией Gevo генно-модифицированный *Saccharomyces cerevisiae* [12] позволяет получать ферментационный продукт, содержащий до 19 г/л изобутанола при содержании глюкозы в исходном растворе 80 г/л.

На рис. 1 показан маршрут метаболических превращений углеводов в биоизобутанол под действием модифицированного *S. Cerevisiae* [3, 7]. Первой стадией процесса, не показанной на схеме, является превращение углеводов в пировиноградную кислоту. Далее анионы пировиноградной кислоты (пируваты) под действием ацетолактатсинтазы превращаются в ацетолактат-ионы. Последние, под действием восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ Н), восстанавливаются до 2,3-дигидроксиизовалерат-ионов, которые затем обезвоживаются до 2-оксоизовалерат-ионов. Декарбоксилирование последних ведет к образованию изомасляного альдегида, который под действием НАДФ Н восстанавливается до изо-

бутанола. Побочно может протекать образование валина.

Изобутанол, ферментативно полученный из углеводов, необходимо извлекать из получаемой смеси. Помимо дистилляции, для этих целей используют высаливание, адсорбцию, экстракцию и т.д. В [36] сравнивались процессы экстрактивной дистилляции и высаливания + дистилляции. Высаливание с дистилляцией оказалось более экономичным способом. В [37] описан способ выделения изобутанола адсорбцией на полностью кремнеземном цеолите Бета. Авторы утверждают, что данный метод может стать перспективной заменой дистилляции, однако широкого распространения описанные выше методы пока не имеют.

Помимо углеводов, в качестве сырья для производства биоизобутанола с использованием микроорганизмов могут применяться метанол [38] и газовые смеси, содержащие CO, H_2 и CO_2 [39, 40].

В [38] для получения изобутанола из метанола использован *Methylorubrum extorquens*. Авторам удалось повысить титр изобутанола более чем в 20 раз по сравнению с исходным штаммом *Methylorubrum extorquens* AM1 после сверхэкспрессии гена alsS, кодирующего ацетолактатсинтазу, и удаления гена ldhA, кодирующего лактатдегидрогеназу. Замена клеточного каркаса штаммом, устойчивым к изобутанолу, выделенным в результате адаптивной эволюции *M. extorquens* AM1, дополнительно увеличила производство изобутанола в 1.7 раза, что привело к конечному титру 19 мг/л при культивировании в колбе.

Для получения изобутанола из газовых смесей, содержавших CO, H_2 и CO_2 [39], использовали модифицированный штамм *Clostridium ljungdahlii* (*C. ljungdahlii*, CLJU). Данный штамм позволял получать 0.02 г/л изобутанола. Дополнительное блокирование синтеза валина позволило повысить производительность по изобутанолу в 6.5 раза до 0.13 г/л. В [40] для производства изобутанола газовых смесей, содержавших CO, H_2 и CO_2, использованы ацетогенные бактерии *Acetobacterium woodii* и *Clostridium ljungdahlii*. Выход изобутанола был незначительным, для его увеличения требовалось дополнительное введение кетоизовалерата.

Наряду со способами получения изобутанола из углеводов с использованием микроорганизмов, разрабатываются подходы к получению биоизобутанола бесклеточным ферментативным методом. В [41] описан бесклеточный биореактор, позволяющий получать биоизобутанол из глюкозы с титром 0.76 г/л, что значительно ниже по сравнению с «микробным» способом. Авторами [42] для получения изобутанола был использован молекулярный реостат, поддерживающий заданный уровень АТФ в молекулярном биореакторе. Бесклеточная система достигла максимальной производительности по изобутанолу 1.3 г/л·ч и титра 24 г/л в течение двух дней, выход составил 91% от теоретического. Далее авторы усовершенствовали эту систему, организовав непрерывное удаление продукта, что позволило получать изобутанол из глюкозы с максимальной производительностью 4 г/л·ч, титром 275 г/л и выходом 95% на протяжении 5 дней [43].

Совокупность приведенных данных демонстрирует возможность использования микробиологических методов для получения биоизобутанола из углеводов – продуктов переработки растительного сырья в промышленном масштабе. Для организации промышленного производства биоизобутанола компания Gevo модернизировала завод по производству этанола из кукурузы в г. Луверн (США) и успешно произвела 50 тыс. галлонов (11 тыс. л) биоизобутанола из зерна кукурузы. Компания планирует расширить мощности по производству биоизобутанола. Ключевыми аспектами технологии GEVO являются использование генетически модифицированного *S. Cerevisiae* [44] и непрерывное удаление образующегося биоизобутанола из продуктов ферментации [27, 45]. Технологию GEVO можно назвать «гибридным» технологическим процессом, в котором совмещены микробиологический процесс и химико-технологический стриппинг-процесс.

Особенность технологии получения биоизобутанола фирмой Butamax – использование микроорганизмов с введенными в них специально сконструированными молекулами ДНК. Сконструированные молекулы ДНК кодируют ферменты, которые ускоряют каждую из 5 реакций получения биоизобутанола, представленных на рис. 1. Это приводит к повышению скорости образования и выхода биоизобутанола [46, 47]. Компанией Butamax была построена демонстрационная установка в г. Халл (Великобритания). В 2013 г.

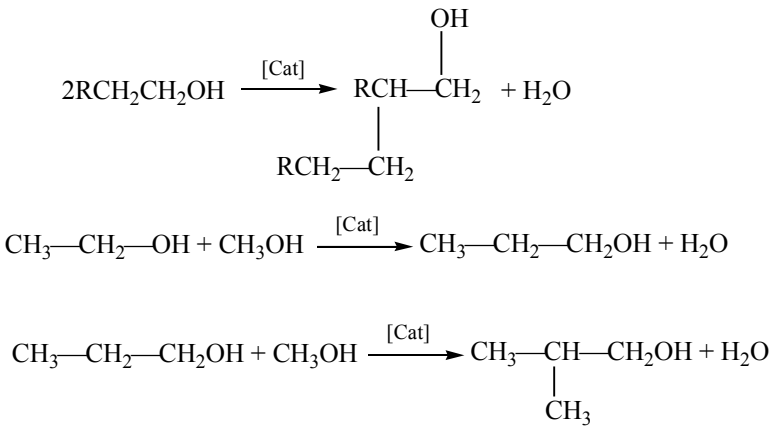


Рис. 2. Схема реакции Герберта (адаптировано из [52]).

компания Butamax объявила о начале модернизации завода по производству этанола в Ламбертоне (штат Миннесота, США) для производства биоизобутанола. Для расширения производства намечено приобретение компанией завода по производству этанола в г. Скандия (штат Канзас, США) [3].

Реализованные процессы получения биоизобутанола имеют тенденцию к расширению, что обусловлено возможностями его дальнейшего использования, а также тенденциями к декарбонизации экономики в целом.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТАНОЛА ИЗ ДРУГИХ СПИРТОВ БИОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Интерес исследователей привлекает возможность получения изобутанола из других низкомолекулярных спиртов, которые могут быть синтезированы как в результате ферментационных процессов, так и на основе синтез-газа, произведенного термической обработкой сырья растительного происхождения [48]. Синтез-газ биогенного происхождения может быть конвертирован в смесь спиртов C_1–C_3 при повышенном давлении (более 4.0 МПа) и температуре 250–320°C с использованием модифицированных катализаторов синтеза Фишера–Тропша (на основе Fe, Ni, Co, Mo, Rh) или синтеза метанола (на основе K, Zn, Cr, Cu) [48–51]. Получаемые продукты в ряде случаев содержат и изобутанол, но в небольших количествах. Для повышения выхода изобутанола получаемая смесь спиртов (метанол/этанол/*н*-пропанол) при более высоких температурах может превращаться в продукт, содержащий изобутанол, в том числе на катализаторах синтеза метанола [48, 52].

Разработка селективных катализаторов получения изобутанола из низших спиртов по реакции перекрестной конденсации спиртов (реакция Герберта) была проведена авторами [52–64]. Протекающие реакции позволяют получать изобутанол согласно схеме, приведенной на рис. 2.

В работе [52], используя в качестве катализатора предвосстановленный водородом хромит меди и метилат натрия, удалось превращать смесь метанола и *н*-пропанола (мольное отношение 6:1) в изобутанол, выход которого, в расчете на *н*-пропанол, за 6 ч работы катализатора достигал 73–78%. Реакцию проводили при 180–220°C в атмосфере азота или водорода (3.0 МПа). На том же катализаторе при превращении смеси метанола и этанола (мольное отношение 12.5:1) образовывались *н*-пропанол и изобутанол [53]. Степень конверсии этанола в 6-часовом эксперименте достигала 61% при селективности по изобутанолу 98%. В данной работе также было исследовано превращение смеси метанола, этанола и *н*-пропанола: MeOH/EtOH = 8, EtOH/PrOH = 1 моль/моль. Степень конверсии этанола достигала 71%, в продуктах содержались этанол, *н*-пропанол и изобутанол. Содержание изобутанола в полученной смеси составляло 70 мольн. %. Авторы отмечают, что строение молекулы изобутанола лимитирует возможность его дальнейших превращений по реакции Герберта.

Использование катализатора Pd/C+MeONa в превращении метанол/*н*-пропанольной смеси позволяло за 12 ч достигать выхода изобутанола более 90% в расчете на *н*-пропанол [54]. Отмечается растворение палладия в реакционной массе.

В работе [55] при превращении смеси метанола и этанола, катализируемом оксидом магния, обнаружено, что наряду с *н*-пропанолом образуется изобутанол, являющийся продуктом реакции получающегося *н*-пропанола с метанолом.

Для получения изобутанола из метанола и этанола авторы [56] использовали катализатор на основе восстановленного боргидридом натрия хлорида иридия $IrCl_3$, предварительно нанесенного на углеродный носитель, функционализированный азотсодержащими лигандами. В смесь катализатора и исходных спиртов добавляли NaOH и перемешивали в автоклаве 16 ч при 160°C. При использовании в качестве источника этанола очищенного от твердых примесей продукта спиртового брожения углеводов, конверсия этанола составила 49%, а селективность по изобутанолу – 90%.

Авторы [57] использовали для получения изобутанола из смеси 10 мл метанола и 1 мл этанола катализаторы на основе дифосфиновых комплексов рутения со щелочными добавками. На оптимальных катализаторах при 180°C в течение 2 ч конверсия этанола достигала 75% при 100%-ной селективности по изобутанолу.

Те же авторы показали, что катализатор, содержащий *транс*-$[RuCl_2(dppm)_2]$ (dppm-1,1-бис(дифенилфосфино)метан) устойчив к действию воды и способен превращать смесь, содержащую метанол, этанол и воду (моделирующую продукт спиртового брожения) в изобутанол с выходом 36% при селективности 78% [58]. При использовании пива в качестве источника этанола выход изобутанола составил 29%.

В целом, несмотря на достигнутые успехи, процессы получения изобутанола по реакции Герберта пока не нашли практического применения, что, видимо, связано со свойствами используемых катализаторов, содержащих щелочные компоненты. Следует отметить, что реакция Герберта с использованием только этанола ведет к получению *н*-бутанола [59–61].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БИОИЗОБУТАНОЛА

Изобутанол, получаемый ферментацией продуктов переработки биомассы – биоизобутанол, следует рассматривать как один из видов углеродно-нейтрального конкурентоспособного сырья для получения ряда полупродуктов нефтехимии. В [62] показано, что биоизобутанол может быть использован в синтезе около 40% востребованных химических веществ (в их числе – бутены, толуолы и ксилолы). На рис. 3 представлен ряд базовых полупродуктов нефтехимии, которые можно получать из биоизобутанола, используя действующее промышленное оборудование [63].

Компания Gevo предполагает использовать получаемый ею биоизобутанол как высокооктановый компонент моторных топлив и как полупродукт для получения изобутена/бутенов, *п*-ксилола, реактивного топлива, специальных химических веществ. Отходы, образующиеся при получении биоизобутанола, предполагается утилизировать в качестве кормов для животных [64]. В компании отмечают, что увеличение выхода биоизобутанола делает более рентабельными его производство, и, как следствие, получение различных полупродуктов нефтехимии на его основе.

Дегидратация биоизобутанола позволит получать «зеленый» изобутен, который является сырьем для получения ценных продуктов: третичных бутиловых эфиров (добавок к топливу) [65], *п*-ксилола [66], изооктана [67], полимеров и каучуков [68] и др. Получение многих продуктов, показанных на рис. 3, протекает через стадию образования изобутена как промежуточно продукта превращений изобутанола.

Изобутанол также используется в реакциях кросс-конденсации с ацетоном для получения кетонов C_7–C_{11}, которые, в свою очередь, могут превращаться в алканы/алкены и амины – добавки к топливу [69].

Изобутанол находит применение в синтезе термо- и кислотостойких лаков [70], а также для производства диизобутилдитиофосфата цинка, применяемого в качестве добавки к смазочным маслам, консистентным смазкам и гидравлическим маслам, обладающим стойкостью к износу и окислению [71].

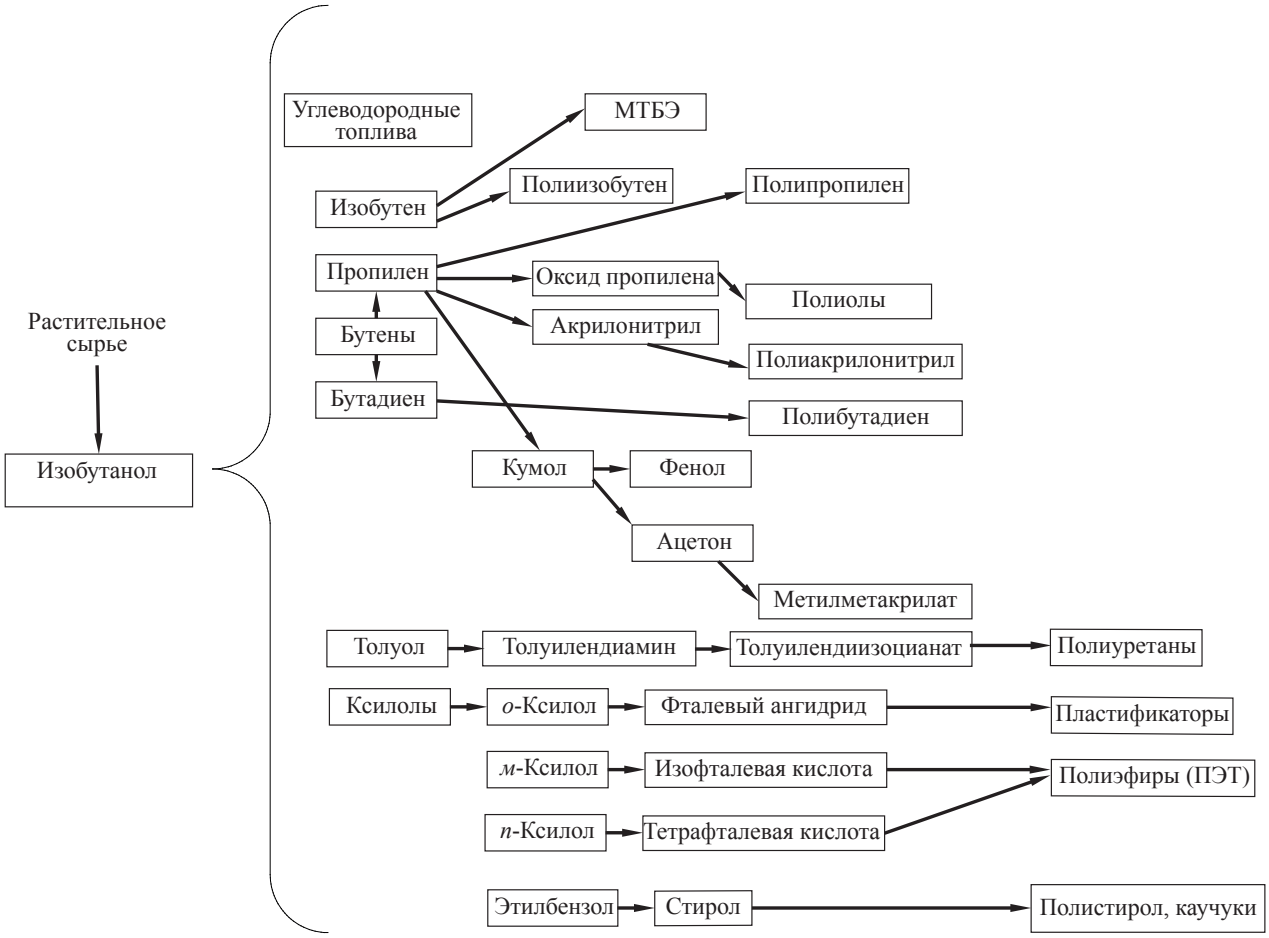


Рис. 3. Полупродукты нефтехимии, получаемые из биоизобутанола (адаптировано из [63]).

Кроме того, изобутанол применяется в каталитическом процессе сверхкритического ожижения биомассы. В [72] измельченные стебли *Ferula orientalis* L. (Ферула восточная) подвергали обработке в сверхкритических условиях с использованием различных растворителей в реакторе высокого давления. При использовании изобутанола в качестве растворителя конверсия сырья составила 50%, выход биомасла при 320°C ~30%, выход газообразных продуктов (H_2, CO, CO_2) – 13%.

Авторы [73] изучали превращение проса в жидкие продукты, используя в качестве растворителя смесь изобутанол/вода. На катализаторе Ni–HPMo/Fe_3O_4@Al–MCM-41 была достигнута конверсия сырья 84.7% и выход жидкости 55.0%.

Следует отметить, что возрастающий интерес к получению биоизобутанола во многом обусловлен именно возможностью его использования в качестве эффективной добавки к моторным топливам, делающей их более экологичными.

БИОИЗОБУТАНОЛ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ

По объему производства среди спиртов биогенного происхождения лидирует этанол, в связи с чем его часто используют в качестве добавки к моторным топливам. Однако теплотворная способность (ТС) изобутанола выше, чем этанола, и ближе к ТС автомобильного бензина. Кроме того, бутанолы могут смешиваться с бензином в более высоких

соотношениях, чем этанол, без изменений качества топлива [74]. Бутанолы менее склонны к расслоению с бензином при попадании воды. Это снижает риск коррозии алюминиевых или полимерных компонентов топливной системы и емкостей транспортных средств, перевозящих топливо [75–77]. Теплота испарения и температура самовоспламенения изомеров бутанола ниже, чем у этанола, что способствует лучшему распылению и устраняет проблемы холодного пуска и воспламенения бензин-воздушной смеси [75, 76]. Температуры самовоспламенения изобутанола и *н*-бутанола составляют 415 и 385°C, соответственно [78]. Меньшая, чем у этанола, полярность бутанолов устраняет проблему повышенного давления насыщенных паров, характерного для смесей этанола с автомобильным бензином. Это приводит к снижению потерь при испарении во время заправки, а также к снижению тенденции к кавитации и блокировке двигателя парами топлива [79].

Изобутанол как добавка к топливу характеризуется рядом преимуществ по сравнению с *н*-бутанолом [80–82]. Показано, что при сгорании *н*-бутанола образуются в основном водородные радикалы, в то время как изобутанол образует в основном менее реакционноспособные метильные радикалы. Таким образом, *н*-бутанол характеризуется более коротким временем воспламенения по сравнению с изобутанолом. Кроме того, *н*-бутанол имеет более высокую скорость распространения пламени по сравнению с изобутанолом [83].

Предполагается, что добавление изобутанола к топливу позволяет снизить выбросы оксидов углерода, азота. Для исследования влияния добавки изобутанола в бензин на выбросы вредных веществ в [84] был использован одноцилиндровый двигатель SI (система зажигания), работающий в широком диапазоне скоростей (2600–3400 об/мин) и фиксированной степени сжатия 7:1. Показано, что выбросы CO и несгоревших углеводородов чистого бензина выше, чем у смешанных видов топлива при числе оборотов двигателя меньших или равных 2900 об/мин. Однако при большем числе оборотов в минуту смешанные виды топлива приводят к более высокому уровню выбросов CO и несгоревших углеводородов, чем бензиновое топливо. Выбросы CO_2 при использовании смесей изобутанола и бензина всегда ниже (до 43%), чем у чистого бензина. В то же время результаты работы показали, что использование смесей изобутанола и бензина в двигателе SI без дополнительной настройки двигателя приводит к снижению мощности двигателя во всем диапазоне скоростей. Однако оптимизация двигателя для смешанных видов топлива обеспечивает высокую мощность и снижение количества выбросов.

В работе [85] установлено, что добавление 10% изобутанола к дизельному топливу снижает его детонационную способность, а также уровень выбросов оксидов азота и углерода. Авторы [86] показали, что добавление изобутанола с целью снижения количества вредных выбросов более эффективно для двигателей с непрямым впрыском.

Таким образом, биоизобутанол следует рассматривать как перспективный экологичный компонент моторных топлив на основе смеси бензин/изобутанол.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОБУТАНОЛА

В качестве одного из основных направлений переработки биоизобутанола рассматривается его дегидратация в изобутен [87]. Последний относится к числу востребованных полупродуктов нефтехимии и применяется для получения каучуков, изооктана, МТБЭ, в процессах алкилирования и др. На важность получения изобутена переработкой изобутанола указывал Аксель Х. Хайтман, председатель совета директоров LANXESS – одного из мировых лидеров по производству каучуков: «Мы, как крупнейший мировой покупатель изобутена, считаем рациональным получение этого материала из возобновляемых источников в качестве альтернативы традиционным природным топливам». Для получения изобутена и его изомеров из изобутанола можно использовать различные катализаторы, примеры показаны в табл. 1.

Так, из табл. 1 видно (№ 1) что γ-оксид алюминия является селективным катализатором получения изобутена из изобутанола [88]. Авторы пытались имитировать состав биоизобутанола, используя различные добавки, что не повлияло на результаты эксперимента. В то же время, γ-оксид алюминия, подвергнутый термообработке и обработке серной кислотой, оказался существенно менее селективным (табл. 1, № 2а, 2б) [89]. При ис-

Таблица 1. Катализаторы и условия превращения изобутанола в бутены

№ п/п	Катализатор	Условия подачи изобутанола	Конверсия, %	Селективность, %		Ссылка
				изобутен	линейные бутены	
1	γ-Al_2O_3	325°C, скорость подачи 5 $ч^{-1}$, содержание воды в изобутаноле 15 мас. %	100	95	4	[88]
2а	γ-Al_2O_3,	400°C, скорость подачи 0.18 г/($см^3$·ч)	100	40.1	54.3	[89]
2б	γ-Al_2O_3, активированный серной кислотой			39.9	50.8	
3а	ZnO/бентонит	400°C, импульсный реактор, 0.5 г катализатора, 2 мкл изобутанола	90	40		[90]
3б	ZnO/TiO_2/бентонит		100	60		
3в	ZnO/Cr_2O_3/бентонит		≈100	>60		
4а	20.4%TiO_2/SiO_2	Изобутанол/азот = 30:70; 275°C, 3.3 $ч^{-1}$	38	69	31	[91]
4б	19.5%TiO_2/SiO_2		37	71	29	
4в	TiO_2	1.3 $ч^{-1}$	2	78	22	
5а	SiO_2	300°C, 3 $ч^{-1}$,	3.5	58	31	[92]
5б	20.4% TiO_2/SiO_2		64.8	60.5	35.5	
5в	15.9% WO_3/SiO_2		94	63.9	34.4	
5г	39.7% WO_3/SiO_2		99.3	62.5	35.5	
6	2% Ga_2O_3/SiO_2	400°C, 0.1 МПа, 1.25 $ч^{-1}$	100	98.9 (сумма изобутена и *н*-бутенов)		[93]
7	20% WO_3/ZrO_2	250°C, $P_{изобутанола}$ = 0.003 МПа	98	80	20	[96]
8	Цеолит FER (SiO_2/Al_2O_3 = 40)	250°C, 12.5 $ч^{-1}$	90	17	81	[94]
9	Цеолит FER (SiO_2/Al_2O_3 = 92)	250°C, 100 $ч^{-1}$, $P_{изобутанола}$ = 0.0045 МПа	50		85	[95]

пользовании других катализаторов, как правило, образуется смесь бутенов и изобутена в различных соотношениях. Более селективными по линейным *н*-бутенам являются цеолиты типа ферриерит (табл. 1. № 8, 9) [94, 95].

Превращения изобутанола при использовании катализаторов на основе оксида цинка с добавлением оксида титана и оксида хрома (табл. 1, № 3а, 3б) авторы [90] описывают протеканием двух параллельных конкурирующих реакций – дегидратации и дегидрирования. Предполагается, что сильные льюисовские кислотные центры (Ti^{+4} и Cr^{+3}) более эффективно взаимодействуют с изобутанолом (основанием). Использование непромотированного оксида цинка с умеренной льюисовской кислотностью ведет к уменьшению конверсии изобутанола. Сильная льюисовская кислотность катализатора с добавлением оксидов способствует преимущественному протеканию дегидратации, что приводит к увеличению выхода изобутена. В конкурирующей реакции дегидрирования, которая в большей степени протекает на непромотированном оксиде цинка, образуется изобутаналь. По мнению авторов, поверхность оксида цинка содержит меньше доступных льюисовских кислотных центров по сравнению с оксидом цинка, допированным оксидами Ti^{+4} и Cr^{+3}. Кроме этого, поверхность оксида цинка содержит избыток анионов кислорода. Это в совокупности приводит к усилению протекания реакции дегидрирования, образованию изобутаналя и снижает выход изобутена.

Образование линейных бутенов на смешанных оксидах титана и кремния (табл. 1, № 4а, 4б) авторы [91] объясняют не изомеризацией образующегося изобутена, а установлением термодинамического равновесия между промежуточно образующимися

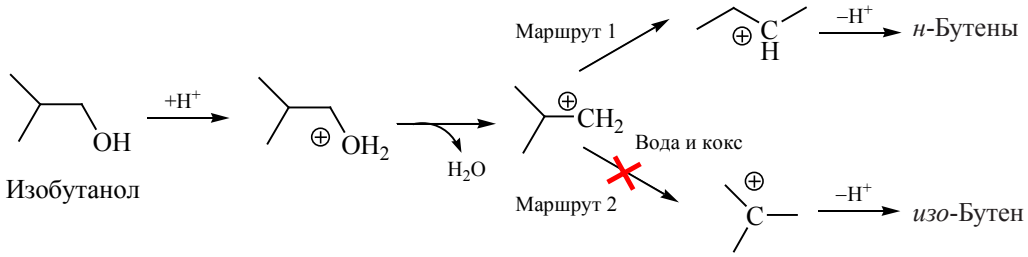


Рис. 4. Предполагаемая схема превращения изобутанола в бутены на цеолите типа ферьерит (адаптировано из [94]).

изобутилкарбениевыми ионами и их последующим элиминированием (*E*1) с образованием линейных бутенов. Аналогичный механизм образования продуктов предложен в [92] для превращений изобутанола на оксиде кремния с добавлением оксидов титана и вольфрама (табл. 1, № 5а, 5б).

В работе [93] было показано, что продолжительное протекание реакции превращения изобутанола на катализаторе 2% Ga_2O_3/SiO_2 ведет к увеличению соотношения *цис*-/*транс*-бутенов-2, что авторы объясняют уменьшением выхода *транс*-бутена вследствие дезактивации катализатора.

Согласно данным [96] селективность по *цис*/*транс*-бутенам, образующимся при конверсии изобутанола в бутены на катализаторах WO_3/ZrO_2, не зависит от кислотности катализатора (содержания WO_3). Преобладающим продуктом был изобутен (табл. 1, № 7).

Авторы [94, 95] предполагают, что дегидратация изобутанола на цеолите типа ферьерит протекает с образованием изобутилкарбениевых ионов на бренстедовских кислотных центрах (рис. 4). Протонный перенос, ведущий к образованию изобутена, протекает в отсутствие воды, но тормозится в присутствии воды, а также при образовании мягкого кокса. Изобутилкарбениевый ион может диффундировать в структуру цеолита и реагировать с доступными и достаточно сильными бренстедовскими кислотными центрами, что ведет к изомеризации в линейные карбкатионы за счет метильного сдвига.

Эти бренстедовские кислотные центры (возможно расположенные на входе в поры цеолита) не подвержены воздействию воды и образующегося мягкого кокса, что приводит, при возросшем времени контакта и продолжительном времени работы катализатора, к высокой селективности по линейным бутенам. Авторы [94] также предполагают, что образование воды ингибирует реакцию протонного сдвига в изобутилкарбениевом ионе или депротонирование кислотных центров, способствующих образованию изобутена. Однако наличие воды не ингибирует кислотные центры, на которых протекает изомеризация изобутилкарбениевых ионов в линейные карбкатионы, что и приводит к образованию линейных бутенов. То есть, при высокой конверсии изобутанола наличие воды и образующегося кокса способствует ингибированию неселективных центров, отвечающих за реакцию протонного сдвига, что приводит к высокой селективности образования линейных бутенов.

Кинетику и механизм превращения изомерных бутанолов на цеолите HZSM-5 с кремнеземным модулем 50 изучали в [97]. Было показано, что изобутанол может дегидратироваться уже при 180°C, причем изобутен образуется вследствие прямой дегидратации изобутанола, а не через стадию образования диизобутилового эфира, как в случае *н*-бутанола.

Представленные выше данные демонстрируют возможность использования изобутанола, в том числе биогенного происхождения, для селективного получения ценных полупродуктов нефтехимии – изобутена и изомерных бутенов на различных оксидных катализаторах.

В то же время, согласно [98, 99] при превращении изобутанола на фосфатах $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ и $Na_{1-2x}Cu_xZr_2(PO_4)_3$ протекают конкурентные реакции дегидратации и дегидрирования изобутанола с образованием изобутена или изобутаналя, соответственно. На катализаторах $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-\delta}$ [100] удается селективно получать изобутаналь.

Таблица 2. Катализаторы и условия проведения реакций превращения изобутанола в олефины C_2–C_4 и ароматические углеводороды

№ п/п	Катализатор	Условия подачи изобутанола	Выход, мас. %			Ссылка
			олефины C_2–C_4	арены	БТК	
1а	HZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 = 38)	470°C, 0.68 МПа, 2.5 $ч^{-1}$, мольное отношение азот/спирт = 1	8.1	21.1	16.3	[101]
		0.34 МПа	17.9	16.4	12.8	
1б	0.51% Zn/H-ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 = 38)	0.34 МПа	20.5	16.4	13.3	
		0.68 МПа	12.7	19.5	15.0	
1в	0.51% Zn/H-ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 = 28)/асбест	1.7 МПа	7.0	22.9	17.4	
		0.34 МПа	19.9	18.1	15.2	
2а	Цеолит USY (SiO_2/Al_2O_3 = 8.6)	450°C, 0.1 МПа, 3.88 $ч^{-1}$	83.6 (80.1% – бутены)	2.5	0.9	[102]
2б	Цеолит Бета (SiO_2/Al_2O_3 = 63.2)		41.2	15	7.9	
2в	Цеолит ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 = 68.6)		4.3	42.3	35.3	
2г	5.1% Zn/ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 = 68.6)		9.3	61.4	54.4	
3а	HZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 = 25)	550°C, 0.1 МПа, 1.25 $ч^{-1}$	77.4	9.5	9.5	[93]
3б	2% Ga/HZSM-5		17.6	56.2	55.2	
4	1.04% Ga/HZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 = 56.3	400°C, 1.74 $ч^{-1}$, подача гелия 15 мл/мин	7.14	51	42.7	[103]
		Подача углекислого газа 15 мл/мин	8.3	59.4	51.8	
5а	HMFI (SiO_2/Al_2O_3 = 136)	550°C, 0.1 МПа, 2.0 $ч^{-1}$	54	14	12	[104]
5б	1% Zn/1% CrHMFI (SiO_2/Al_2O_3 = 40)	550°C, 0.1 МПа, 2.1 $ч^{-1}$	38	40	39	
6	MFI/MCM-41	400°C, 0.1 МПа, 1.9 $ч^{-1}$	24	25	8	[105, 106]
7	1% Zn/1% CrMFI/MCM-41	450°C, 0.1 МПа, 2.3 $ч^{-1}$		27		[107, 108]
8	HMFI/SiC	600°C, 2.73 $ч^{-1}$, 0.1 МПа	66	18	17	[110]

Биоизобутанол также рассматривается как перспективное сырье для получения ценных полупродуктов основного органического синтеза – ароматических углеводородов, преимущественно бензол–толуол–ксилольной фракции C_6–C_8 (БТК), а также олефинов C_2–C_4. Образование этих продуктов происходит результате превращений первично образующихся бутенов. В табл. 2 приведены данные о катализаторах и условия проведения превращений изобутанола, позволяющих получать указанные продукты.

Данные табл. 2 показывают, что более эффективными катализаторами получения ароматических углеводородов (в том числе БТК), являются цеолиты структурного типа MFI, промотированные цинком или галлием. Для селективного получения олефинов C_2–C_4 предпочтительно использовать непромотированные цеолиты структурного типа MFI (типа ZSM-5) и FAU (типа USY).

Авторы [101] показали (табл. 2, № 1б), что при превращении изобутанола с использованием катализаторов на основе цеолита HZSM-5 более высокое давление способствует увеличению выхода аренов. Предполагается, что арены образуются из продуктов олигомеризации изобутена, полученного дегидратацией изобутанола. А увеличение давления, согласно принципу Ле-Шателье, смещает равновесие в сторону образования олигомеров изобутилена. Введение 0.51% цинкового промотора оказывало незначительное влияние на увеличение выхода аренов.

В то же время, по мнению авторов [102] введение цинка в цеолит HZSM-5 способствует повышению выхода аренов за счет подавления сильной

бренстедовской кислотности непромотированного цеолита, поскольку присутствие в катализаторах сильных бренстедовских центров катализирует реакции крекинга, приводящие к образованию алканов C_3–C_4. Введение ионов цинка также способствует протеканию рекомбинантной десорбции атомов водорода с образованием молекулы H_2. Это приводит к подавлению реакций переноса водорода, снижению выхода алканов C_3–C_4 и способствует протеканию реакции дегидрирования с образованием ароматических соединений. Видно (табл. 2, № 2г) что промотирование HZSM-5 цинком в количестве 5.1% существенно повышает выход аренов. Цеолиты Y и Бета в отличие от HZSM-5, более эффективны в образовании олефинов C_2–C_4 (табл. 2, № 2а–2в).

Авторы [93] объясняют высокое содержание этилена и пропилена в продуктах превращения изобутанола на HZSM-5 протеканием реакций крекинга олигомеров, образующихся при олигомеризации изобутена – первичного продукта дегидратации изобутанола.

Введение галлия (табл. 2, № 3б) способствует протеканию реакции дегидрирования промежуточных соединений за счет рекомбинантной десорбции атомов водорода (как и в случае с цинком), что ведет к увеличению выхода аренов.

Проведение конверсии изобутанола при дополнительной подаче в реактор углекислого газа [103] (табл. 2, № 4) также способствует повышению выхода аренов. Предполагается, что протеканию реакции дегидроциклизации олигомеров бутенов с образованием ароматических углеводородов способствует связывание образующегося водорода углекислым газом за счет обратной реакции водяного газа.

В [104] показано, что введение цинка и хрома в цеолит структурного типа HMFI с кремнеземным модулем 40 увеличивает как суммарное содержание кислотных центров, так и количество слабых кислотных центров и кислотных центров средней силы. Это способствует увеличению выхода аренов при превращении изобутанола (табл. 2, № 5). Непромотированный цеолит HMFI с кремнеземным модулем 136 преимущественно образует олефины C_2–C_4 за счет преобладания сильных кислотных центров (табл. 2, № 5а).

Превращения изобутанола также изучали с использованием в качестве катализатора микро-мезопористого композита HMFI/MCM-41 (табл. 2, № 6), синтезированного битемплатным гидротермально-микроволновым методом [105, 106]. Наблюдалась 100%-ная конверсия изобутанола. Выход жидких углеводородов составил 61 мас. %. Содержание бензола не превышало 1 мас. % при суммарных выходах аренов 25 мас. %, изо- и циклоалканов – 19 мас. %.

В [107, 108] показано, что синтезированный гидротермально-микроволновым методом микро-мезопористый композит HMFI/MCM-41, совместно промотированный цинком и хромом (табл. 2, № 7), может рассматриваться как перспективный катализатор получения *п*-ксилола из изобутанола. При 100%-ной конверсии изобутанола выход *п*-ксилола составил 7 мас. %. Содержание *п*-ксилола в полученных жидких углеводородах достигало 17 мас. %, а доля *п*-ксилола среди его изомеров – 78%. Совместное введение цинкового и хромового промоторов оказывает влияние на природу бренстедовских и льюисовских кислотных центров катализатора, что, видимо, способствует высокой селективности образования *п*-ксилола. Получаемый *п*-ксилол является наиболее востребованным изомером ксилолов, ценным полупродуктом для производства терефталевой кислоты и полиэтилентерефталата [109].

Авторами [110] сообщается о конверсии изобутанола на микро-мезопористом композите HMFI/SiC, синтезированном гидротермально-микроволновом методом непосредственно в протонной форме. Отмечается высокий суммарный выход ценных полупродуктов нефтехимии – олефинов C_2–C_4 и ароматических углеводородов – 84 мас. %. Содержание БТК в аренах составило 94%. Кроме этого, достигалась наибольшая производительность по пропилену среди известных катализаторов превращения изобутанола – 0.846 г/(г·кат·ч).

В работах [111–115] изучено применение изобутанола как сырья для получения синтез-газа паровым риформингом или реакцией кислородной конверсии. Разработка подобных процессов открывает путь от биоизобутанола к «зеленому» водороду и «зеленым» продуктам синтеза Фишера–Тропша.

На катализаторе Rh/Al_2O_3 наибольший выход водорода в кислородной конверсии изобутанола

достигал 63% [114]. В работах [112–114] отмечается, что высокий выход водорода удалось достичь при паровом риформинге изобутанола на катализаторах Ni/Al_2O_3. В работе [112] при паровом риформинге изобутанола выход водорода составил 84% на катализаторе 25% Ni/Al_2O_3, что согласуется с результатами, полученными в [113]. В [114] выход водорода около 80% достигнут на катализаторе 4.3% Ni/Al_2O_3.

Также для получения водорода из изобутанола используют автотермическую конверсию в присутствии воды и кислорода. В [116] на катализаторе 1% $Rh/\alpha\text{-}Al_2O_3$ выход водорода составил 70% при 100%-ной конверсии спирта.

В ряду катализаторов, содержавших Ru, Ni, Ce, Zr, нанесенных на Al_2O_3, лучшие результаты в автотермической конверсии изобутанола показал катализатор 0.3 % Ru/10% Ni/3% $Ce/Zr/Al_2O_3$, при использовании которого удалось полностью подавить образование кокса [117].

Авторы [118] изучали превращения изобутанола на катализаторах Pt/Al_2O_3, модифицированных интерметаллидом $TiFe_{0.95}Zr_{0.03}Mo_{0.02}$ или его гидридом. При 350°C, давлении 5.0 МПа, скорости подачи изобутанола 0.5 $ч^{-1}$ в среде аргона конверсия изобутанола составляла 66–67%. Образовывалось 6–12% газообразных продуктов, 12–15% кислородсодержащих продуктов, преимущественно 2-метилпропаналя и изобутилбутирата, и, в зависимости от природы катализатора, различные по составу жидкие углеводороды. На гидридсодержащем катализаторе их выход составил 17%, причем они состояли преимущественно из диметилгексанов (выход 11%), других изоалканов (выход 5%) и ксилолов (выход 1%). На катализаторе, не содержащем гидридной фазы, выход жидких углеводородов, представленных олефинами и диенами, со следами толуола, составил 14%.

Таким образом, в результате каталитических превращений биоизобутанола можно реализовать процессы получения ценных полупродуктов нефтехимии – бутенов различного состава, ароматических углеводородов, олефинов C_2–C_4 с высоким содержанием пропилена и этилена, водорода.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОТЕКАНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИЗОБУТАНОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Данные табл. 2 показывают, что катализаторы на основе цеолитов позволяют превращать изобутанол в такие ценные полупродукты нефтехимии, как олефины C_2–C_4 и ароматические углеводороды. Поэтому представляет интерес более детально рассмотреть литературные данные о возможных механизмах превращения изобутанола на цеолитных катализаторах.

Перспективными катализаторами превращения изобутанола в ароматические углеводороды и олефины C_2–C_4 являются катализаторы, содержащие цеолиты структурного типа MFI (типа ZSM-5). Превращения изобутанола на цеолитных катализаторах – комплекс последовательных и параллельных реакций, первая стадия которых – дегидратация спирта с образованием изобутена, способного к дальнейшей изомеризации и олигомеризации. Суммарная кислотность, соотношение бренстедовских и льюисовских кислотных центров, пористая структура цеолита и природа промотирующих добавок оказывают определяющее влияние на протекание последующих превращений бутенов и состав конечных продуктов.

Авторы [93], изучая превращение изобутанола в олефины и ароматические углеводороды на цеолите HZSM-5, предложили схему образования продуктов реакции, показанную на рис. 5.

Образующиеся в результате процессов дегидратации и изомеризации изобутен и бутены димеризуются в олефины C_8 и способны далее превращаться в олефины C_2–C_5 и C_6–C_8 в результате обратимых реакций крекинга и олигомеризации. По мнению авторов, прямая циклизация и дегидрирование олефинов C_6–C_8 происходят в незначительной степени и вносят минимальный вклад в образование ароматических соединений. Предполагается, что образование ароматических углеводородов и низкомолекулярных алканов C_2–C_5 происходят в результате протекания реакций с переносом водорода между олефинами C_2–C_5 и C_6–C_8.

В той же работе, используя данные ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения, авторы установили, что при превращении изобутанола на промотированном галлием катализаторе Ga–ZSM-5

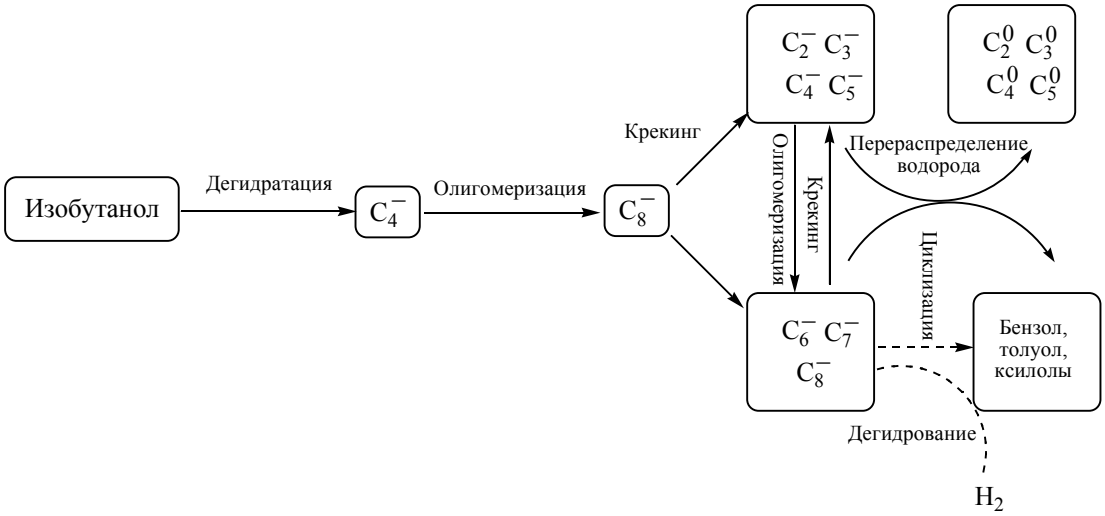


Рис. 5. Схема превращений изобутанола на цеолите HZSM-5 (адаптирована из [93]).

протекают те же реакции, что и на катализаторе HZSM-5.

Однако введение галлия способствует возрастанию вклада реакции дегидроциклизации олефинов C_6–C_8 с образованием ароматических углеводородов. Среди ароматических соединений преобладают углеводороды C_8 (этилбензол и ксилолы), которые образуются в результате взаимодействии двух молекул бутена/изобутена и дегидроциклизации димеров. В то же время бензол и толуол, по мнению авторов, образуются в результате вторичных процессов, таких как крекинг олефинов C_8 и олигомеризация олефинов C_2–C_5. Авторы отмечают, что введение галлия не препятствовало протеканию реакций переноса водорода, поскольку селективность образования алканов C_2–C_5 осталась практически неизменной.

Также авторами [93] отмечается, что на не содержащих цеолит катализаторах 2% Ga–SiO_2 и 4% Ga–SiO_2 выход бутенов достигал практически 100% в расчете на поданный изобутанол. То есть, частицы оксида галлия катализируют лишь дегидратацию изобутанола и его изомеризацию, но не участвуют в дальнейших вторичных реакциях превращений изобутена и бутенов. Поэтому Ga–SiO_2, преимущественно содержащий льюисовские кислотные центры, может быть использован в качестве селективного катализатора получения бутенов. Протекание вторичных процессов образования ароматических углеводородов невозможно без участия бренстедовских кислотных центров цеолита HZSM-5. Таким образом, наличие пары бренстедовских кислотных центров цеолита и ионов галлия (которые частично замещают бренстедовские кислотные центры) приводит к «синергетическому эффекту», способствующему селективному образованию аренов. Аналогичный вывод был сделан другими авторами при изучении дегидрирования пропана [119] и превращения метанола в арены [120].

В [103] изучали превращение изобутанола на непромотированных и промотированных Ga или Zn цеолитах HZSM-5 с дополнительной подачей в реактор углекислого газа. Авторы предполагают, что углекислый газ может взаимодействовать с водородом, который образуется при дегидроциклизации олефинов, с образованием монооксида углерода и воды. Это, в свою очередь, способствует смещению равновесия в сторону дегидроциклизации олефинов и образования ароматических углеводородов (рис. 6).

Суммарная схема превращений изобутанола в ароматические углеводороды на промотированном цеолите M/ZSM-5, предложенная в [103], приведена на рис. 7.

Изобутилен образуется при дегидратации изобутанола, затем димеризуется с образованием изоолефинов C_8, после чего протекают реакции

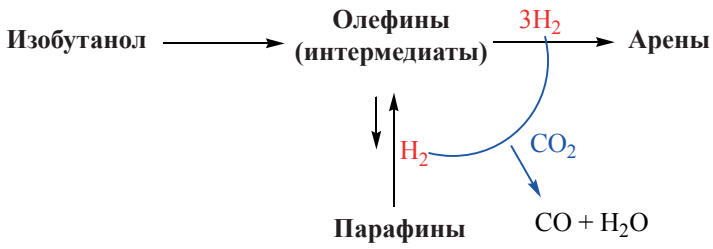


Рис. 6. Схема смещения равновесия в сторону образования ароматических углеводородов при участии углекислого газа в превращении изобутанола на цеолитах (адаптирована из [103]).

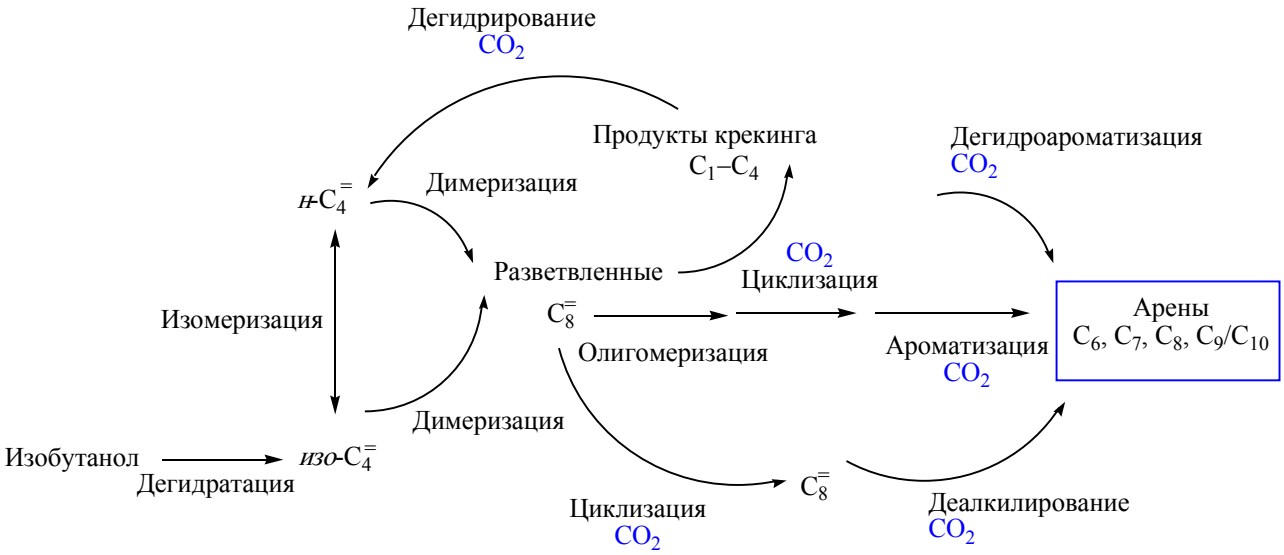


Рис. 7. Предполагаемый механизм ароматизации изобутанола на M/ZSM-5 в присутствии углекислого газа (адаптирована из [103]).

олигомеризации и дегидроциклизации с образованием аренов. На примере катализатора Ga–ZSM-5, авторами было доказано, что активированный на частицах галлия углекислый газ связывает образующийся в качестве продукта дегидроциклизации водород, что приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов.

Приведенные в литературе данные о маршрутах превращения изобутанола на цеолитных катализаторах показывают, что образующийся в результате дегидратации изобутанола изобутен подвергается олигомеризации с образованием изоолефинов C_8 и выше. Однако, дальнейшие стадии превращения олигомеров изобутена в ароматические углеводороды, согласно литературным данным, зависят от присутствия и природы промоторов. Присутствие промоторов способствует протеканию процессов дегидроциклизации, в то время как на непромотированных цеолитах арены могут преимущественно образовываться за счет реакций переноса водорода. Необходимо отметить, что введение промоторов (Zn, Ga) ведет к созданию дополнительных льюисовских кислотных центров, что, с одной стороны облегчает протекание стадии дегидратации спирта, а с другой стороны может способствовать возникновению «синергетического эффекта» с бренстедовскими кислотными центрами [93], на которых протекают реакции олигомеризации, циклизации и дегидроциклизации, приводящие к образованию ароматических углеводородов. Кроме этого, данные промоторы способствуют дегидрированию за счет рекомбинантной десорбции атомов водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал показывает, что достижения генной инженерии позволили реализовать в промышленном масштабе получение биоизобутанола из продуктов переработки различных видов растительного сырья. Существующие мощности по производству биоэтанола могут быть успешно перепрофилированы для получения биоизобутанола. В результате биоизобутанол становится перспективным возобновляемым сырьем для получения компонентов моторных топлив и продуктов нефтехимии. Использование биоизобутанола в качестве добавки к моторным топливам имеет ряд преимуществ по сравнению с другими биоспиртами.

Одними из ключевых продуктов переработки биоизобутанола являются изобутилен и бутены. Для селективного получения изобутена предпочтительно использовать в качестве катализатора γ-оксид алюминия, а для получения линейных бутенов – цеолит структурного типа ферриерит.

Каталитические системы на основе цеолитов структуры MFI позволяют получать из биоизобутанола олефины C_2–C_4 с высоким содержанием пропилена и этилена, а также ароматические углеводороды с высоким содержанием бензол-толуол-ксилольной фракции, в том числе, *п*-ксилола.

Все это позволяет рассматривать биоизобутанол как конкурентноспособное перспективное возобновляемое альтернативное нефтяному сырье для получения «зеленых» углеводородов и целого ряда ценных нефтехимических продуктов. Использование биоизобутанола расширяет сырьевую базу нефтехимии, способствует декарбонизации промышленности и снижению нагрузки на окружающую среду за счет поддержания баланса производимого и потребляемого углекислого газа.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дедов Алексей Георгиевич, д.х.н., академик РАН, г.н.с. ИНХС РАН; зав. кафедрой общей и неорганической химии, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8086-2345

Караваев Александр Александрович, к.х.н., и.о. н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3258-9126

Локтев Алексей Сергеевич, д.х.н., проф., и.о. г.н.с. ИНХС РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5841-8085

Осипов Александр Константинович, аспирант, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5327-7842

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа была выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН и гранта РФФИ № 20–03–00492.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhang K., Zhang F., Wu Y.-R.* Emerging technologies for conversion of sustainable algal biomass into value-added products: a state-of-the-art review // Sci. Total Environ. 2021. V. 784. № 147024. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147024
2. *Zacharopoulu V., Lemonidu A.A.* Olefins from biomass intermediates: a review // Catalysts. 2018. V. 8. P. 2–19. https://doi.org/10.3390/catal8010002
3. *Kumbhar P., Sawant J., Ghosalkar A.* Chapter 13. Catalysis for renewable chemicals // Ind. Catal. Processes Fine Spec. Chem. 2016. P. 597–662. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00013-6
4. *Ahmad F.B., Zhang Z., Doherty W.O.S., O'Hara I.M.* The outlook of the production of advanced fuels and chemicals from integrated oil palm biomass biorefinery // Renewable Sustainable Energy Rev. 2019. V. 109. P. 386–411. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.009
5. *Goldemberg J.* How much could biomass contribute to reaching the Paris Agreement goals? // Biofuels, Bioprod. Biorefin. 2017. V. 11. № 2. P. 237–238. https://doi.org/10.1002/bbb.1762
6. *Kumar G., Dharmaraja J., Arvindnarayan S., Shoban S., Bakonyi P., Saratale G.D., Nemestóthy N., Bélafi-Bakó K., Yoon J.-J., Kim S.-H.* A comprehensive review on thermochemical, biological, biochemical and hybrid conversion methods of bio-derived lignocellulosic molecules into renewable fuels // Fuel. 2019. V. 251. P. 352–367. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.049
7. *Bastian S., Liu X., Meyerowitz J., Snow C.D., Chen M.M.Y., Arnold F.H.* Engineered ketol-acid reductoisomerase and alcohol dehydrogenase enable anaerobic 2-methylpropan-1-ol production at theoretical yield in *Escherichia coli* // Metab. Eng. 2011. V. 13. P. 345–352. https://doi.org/10.1016/j.ymben.2011.02.004

8. *Lin P.P., Rabe K.S., Takasumi J.L., Kadisch M., Arnold F.H., Liao J.C.* Isobutanol production at elevated temperatures in thermopholic *Geobacillus thermoglucosidasius* // Metab. Eng. 2014. V. 24. P. 1–8. https://doi.org/10.1016/j.ymben.2014.03.006
9. *Liu X., Bastian S., Snow C.D., Brustard E.M., Saleski T.E., Xu J.-H., Meinhold P., Arnold F.H.* Structure-guided engineering of Lactococcus lactis alcohol dehydrogenase LlAdhA for improved conversion of isobutyraldehyde to idobutanol // J. Biotechnol. 2012. V. 164. P. 188–195. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2012.08.008
10. https://gevo.com/why-biofuels/types-of-biofuels/ (дата обращения 16.05.2021).
11. https://www.bp.com/en_us/united-states/home/news/press-releases/bp-and-dupont-joint-venture-butamax-acquisition-of-ethanol-facility-in-kansas.html (дата обращения 16.05.2021).
12. *Buelter T., Hawkins A., Porter-Scheinman S., Meinhold P., Dundon C.A., Aristidou A., Urano J., Peters M., Dey M., Jancauskas J., Kelly J., Berry R.* Reduced by-product accumulation for improved production of isobutanol // Patent US № 8133715B2. 2012.
13. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/gevo010711.pdf (дата обращения 16.05.2021)
14. *Donaldson G., Eliot A, Flint D., Maggio-Hall L.A., Nagarajan V.* Fermentive production of four carbon alcohols // Patent US № 8273558B2. 2012.
15. *Lia D.-I., Nelson M.J., Bramucci M.G.* Fermentive production of isobutanol using highly active ketol-acid reductoisomeraze enzymes // Patent WO № 2008130995A3. 2008.
16. *Hammer S.C., Knight A. M., Arnold F.H.* Design and evolution of enzymes for non-natural chemistry // Current opinion in sustainable and green chemistry. 2017. V. 7. P. 23–30. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.06.002
17. *Brustad E.M., Arnold F.H.* Optimizing non-natural protein function with directed evolution // Curr. Opin. Chem. Biol. 2011. V. 15. P. 201–210. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2010.11.020
18. *McIntosh J.A., Farwell C.C., Arnold F.H.* Expanding P450 catalytic reaction space through evolution and engineering // Curr. Opin. Chem. Biol. 2014. V. 19. P. 126–134. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2014.02.001
19. *Tracewell C.A., Arnold F.H.* Directed enzyme evolution: climbing fitness peaks one amino acid at a time // Curr. Opin. Chem. Biol. 2009. V. 13. P. 3–9. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2009.01.017
20. https://www.bio.org/sites/default/files/legacy/bio-org/docs/1030AM-Christopher%20Ryan.pdf (дата обращения 17.05.2021).
21. *Kondo T., Tezuka H., Ishii J., Matsuda F., Ogino C., Kondo* A. Genetic engineering to enhance the Ehrlich pathway and alter carbon flux for increased isobutanol production from glucose by Saccharomyces cerevisiae // J. Biotechnol. 2012. V. 159. № 1–2. P. 32–37. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2012.01.022
22. *Brat D., Weber C., Lorenzen W., Bode H.B., Boles E.* Cytosolic re-localization and optimization of valine synthesis and catabolism enables increased isobutanol production with the yeast Saccharomyces cerevisiae // Biotechnol. Biofuels. 2012. V. 5. № 65. https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-65
23. *Smith K.M., Cho K.M., Liao J.C.* Engineering Corynebacterium glutamicum for isobutanol production // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. V. 87. № 3. P. 1045–1055. https://doi.org/10.1007/s00253-010-2522-6
24. *Blombach B., Riester T., Wieschalka S., Ziert C., Youn J.W., Wendisch V.F., Eikmanns B.J.* Corynebacterium glutamicum tailored for efficient isobutanol production // Appl. Environ. Microbiol. 2011. V. 77. № 10. P. 3300–3310. https://doi.org/10.1128/AEM.02972-10
25. *Atsumi S., Hanai T., Liao J.C.* Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels // Nature. 2008. V. 451. P. 86–89. https://doi.org/10.1038/nature06450
26. *Li S., Huang D., Li Y.W., Jia X.* Rational improvement of the engineered isobutanol-producing Bacillus subtilis by elementary mode analysis // Microb Cell Fact. 2012. V. 11. № 101. https://doi.org/10.1186/1475-2859-11-101
27. *Fu C., Li Z., Jia C., Zhang W., Zhang Y., Yi C., Xie S.* Recent advances on bio-based isobutanol separation // Energy Convers. Manage.: X. 2021. V. 10. № 100059. https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100059
28. *Jung H.-M., Lee J.Y., Lee J.-H, Oh M.-K.* Improved production of isobutanol in pervaporation-coupled bioreactor using sugarcane bagasse hydrolysate in engineered Enterobacter aerogenes // Bioresour. Technol. 2018. V. 259. P. 373–380. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.081
29. *Patel A., Carlson R.P., Henson M.A.* / In silico analysis of synthetic multispecies biofilms for cellobiose-to-isobutanol conversion reveals design principles for stable and productive communities // Biochem. Eng. J. 2021. V. 172. № 108032. https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108032
30. *Acedos M.G., de la Torre I., Santos V.E., Garcia-Ohoa F., Garcia J.L., Galan B.* Modulating redox metabolism to improve isobutanol production in Shimwellia blattae // Biotechnol. Biofuels. 2021. V. 14. № 8. https://doi.org/10.1186/s13068-020-01862-1
31. *Su Y., Shao W., Zhang A., Zhang W.* Improving isobutanol tolerance and titers through EMS mutagenesis in Saccharomyces cerevisiae // FEMS Yeast Res. 2021. V. 21. № 2. https://doi.org/10.1093/femsyr/foab012
32. *Nitschel R., Ankenbauer A., Welsch I., Wirth N.T., Massner C., Ahmad N., McColm S., Borges F., Fotheringham I.,*

Takors R., Blombach B. Engineering Pseudomonas putida KT2440 for the production of isobutanol // Eng. Life Sci. 2020. V. 20. № 5–6. P. 148–159. https://doi.org/10.1002/elsc.201900151
33. *Ankenbauer A., Nitschel R., Teleki A., Müller T., Favilli L., Blombach B., Takors R.* Micro-aerobic production of isobutanol with engineered Pseudomonas putida // Eng. Life Sci. 2021. V. 21. № 7. P. 475–488. https://doi.org/10.1002/elsc.202000116
34. *Yang J., Kim J.K., Ahn J.-O., Song Y.-H., Shin C.-S., Park Y.-C., Kim K.H.* Isobutanol production from empty fruit bunches // Renewable Energy. 2020. V. 157. P. 1124–1130. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.067
35. *Baez A., Cho K.-M., Liao J.C.* High-flux isobutanol production using engineered Escherichia coli: a bioreactor study with in situ product removal // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011. V. 90. P. 1681–1690. https://doi.org/10.1007/s00253-011-3173-y
36. *Fu C., Li Z., Zhang Y., Yi C., Xie S.* Assessment of extraction options for a next-generation biofuel: recovery of bio-isobutanol from aqueous solutions // Eng. Life Sci. 2021. https://doi.org/10.1002/elsc.202000090
37. *Claessens B., Wittevrongel G.R., Rey F., Valencia S., Cousin-Saint-Remi J., Baron G.V., Denayer J.F.M.* Capturing renewable isobutanol from model vapor mixtures using an all-silica beta zeolite // Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.). 2021. V. 412. № 128658. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128658
38. *Ma Z-X., Zhang M., Zhang C.-T., Zhang H., Mo X.-H., Xing X.-H., Yang S.* Metabolomic analysis improves bioconversion of methanol to isobutanol in Methylorubrum extorquens AM1 // Biotechnology J. 2021. V. 16. № 6. № 2000413. https://doi.org/10.1002/biot.202000413
39. *Hermann M., Teleki A., Weitz S., Niess A., Freund A., Bengelsdorf F. R., Dürre P., Takors R.* Identifying and engineering bottlenecks of autotrophic isobutanol formation in recombinant C. ljungdahlii by systemic analysis // Front. Bioeng. Biotechnol. 2021. V. 9. Article 647853 https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.647853
40. *Weitz S., Hermann M., Linder S., Bengelsdorf F.R., Takors R., Dürre P.* Isobutanol Production by Autotrophic Acetogenic Bacteria // Front. Bioeng. Biotechnol. 2021. V. 9. Article 657253. https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.657253
41. *Guterl J.-K., Garbe D., Carsten J., Steffler F., Sommer B., Reibe S., Philipp A., Haack M., Ruhmann B., Koltermann A., Kettling U., Bruck T., Sieber V.* Cell-free metabolic engineering: production of chemicals by minimized reaction cascades // ChemSusChem. 2012. V. 5. № 11. P. 2165–2172. https://doi.org/10.1002/cssc.201200365
42. *Opgenorth P.H., Korman T.P., Iancu L., Bowie J.U.* A molecular rheostat maintains ATP levels to drive a synthetic biochemistry system // Nat. Chem. Biol. 2017. V. 13. P. 938–942. https://doi.org/10.1038/nchembio.2418
43. *Sherkhanov S., Korman T.P., Chan S., Liu H., Sawaya M.R., Hsu W.-T., VikramT., Cheng T., Bowie J.U.* Isobutanol production freed from biological limits using synthetic biochemistry // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 4292. https://doi.org/10.1038/s41467-020-18124-1
44. *Feldman R.R., Gunawardena U., Urano J., Meinhold P., Aristidou A.A., Dundon C.A, Smith C.* Yeast organism producing isobutanol at a high yield // Panent US № 8017375B2. 2011.
45. *Evanko W.A., Eyal A.M., Glassner D., Miao F., Aristidou A., Evans K., Gruber P., Hawkins A.* Recovery of higher alcohols from dilute aqueous solutions // Patent US № 8101808B2. 2012.
46. *Donaldson G., Eliot A, Flint D., Maggio-Hall L.A., Nagarajan V.* Fermentive production of four carbon alcohols // Paten US № 7851188 B2. 2010.
47. *Brownstein A.* Renewable Motor Fuels. Elsevier. 2015. 134 p. ISBN: 978-0-12-800970-3
48. *Atsonios K., Kougioumtzis M.-A., Panopoulos K.D., Kakaras E.* Alternative thermochemical routes for aviation biofuels via alcohol synthesis: process modeling, techno-economic assessment and comparison // Appl. Energy. 2015. V. 138. P. 346–366. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.056
49. *Atsonios K., Christodoulou Ch., Koytsoumpa E.-I., Panopoulos K.D, Kakaras. Em.* Plant design aspects of catalytic biosyngas conversion to higher alcohols // Biomass Bioenergy. 2013. V. 53. P. 54–64. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.01.035
50. https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-16763.pdf (дата обращения 25.08.2021).
51. *Surisetty V.R., Dalai A.K., Kozinski J.* Alcohols as alternative fuels: an overview // Appl. Catal. A. 2011. V. 404. № 1–2. P. 1–11. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.021
52. *Carlini C., Girolamo M.D., Marchionna M., Noviello M., Galletti A.M.R, Sbrana G.* Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction: Part 1. Methanol/*n*-propanol condensation by using copper based catalytic systems // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 184. № 1–2. P. 273–280. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00007-9
53. *Carlini C., Girolamo M.D., Macinai A., Marchionna M., Noviello M., Galletti A.M.R, Sbrana G.* Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction: Part 2. Reaction of methanol/ethanol and methanol/ethanol/*n*-propanol mixtures over copper based/MeONa catalytic systems // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 200. № 1–2. P. 137–146. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00042-6

54. *Carlini C., Girolamo M.D., Macinai A., Marchionna M., Noviello M., Galletti A.M.R, Sbrana G.* Synthesis of isobutanol by the Guerbet condensation of methanol with *n*-propanol in the presence of heterogeneous and homogeneous palladium-based catalytic systems // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 204–205. P. 721–728. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00357-1
55. *Ueda W., Ohshida T., Kuwabara T., Morikawa Y.* Condensation of alcohol over solid-base catalyst to form higher alcohols // Catal. Lett. 1992. V. 12. P. 97–104. https://doi.org/10.1007/BF00767192
56. *Qiang Liu Q., Guoqiang Xu G., Xicheng Wang X., Mu X.* Selective upgrading of ethanol with methanol in water for the production of improved biofuel–isobutanol // Green Chem. 2016. V. 18. P. 2811–2818. https://doi.org/10.1039/C5GC02963E
57. *Wingad R.L., Bergström E.J.E., Everett M., Pellow K.J., Wass D.F.* Catalytic conversion of methanol/ethanol to isobutanol – a highly selective route to an advanced biofuel // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 5202–5204. https://doi.org/10.1039/C6CC01599A
58. *Pellow K.J., Wingad R.L., Wass D*.F. Towards the upgrading of fermentation broths to advanced biofuels: a water tolerant catalyst for the conversion of ethanol to isobutanol // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 5128–5134. https://doi.org/10.1039/C7CY01553D
59. *Ndou A.S., Plint N., Coville N.J.* Dimerization of ethanol to butanol over solid-base catalysts // Appl. Catal., A. 2003. V. 251. № 2. P. 337–345. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00363-6
60. *León M., Díaz E., Vega A., Ordóñez S., Auroux A.* Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation // Appl. Catal., B. 2011. V. 102. № 3–4. P. 590–599. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.044
61. *Dowson G.R.M., Haddow M.F., Lee J., Wingad R.L., Wass D.F.* Catalytic conversion of ethanol into an advanced biofuel: unprecedented selectivity for *n*-butanol // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52: I. 34. P. 9005–9008. https://doi.org/10.1002/anie.201303723
62. *Erickson B., Nelson J.E., Winters P.* Perspective on opportunities in industrial biotechnology in renewable chemicals // Biotechnol. J.. 2012. V. 7. P. 176–185 https://doi.org/10.1002/biot.201100069
63. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/05/f15/b13_lund_ap-1.pdf (дата обращения 29.07.2021).
64. https://www.bio.org/sites/default/files/legacy/bio-org/docs/1030AM-Christopher%20Ryan.pdf (дата обращения 25.06.2021).
65. *Sutter M., Da Silva E., Duguet N., Raoul Y., Metay E., Lemaire M.* Glycerol ether synthesis: a bench test for green chemistry concept and technologies // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 8609–8651. https://doi.org/10.1021/cr5004002
66. *Lin Z., Nikolakis V., Ierapetritou M.* Alternative approaches for *p*-xylene production from starch: techno-economic analysis // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 10688–10699. https://doi.org/10.1021/ie402469j
67. *Goortani B.M., Gaurav A., Deshpande A., Ng F.T.T., Rempel G.L.* Production of isooctane from isobutene: energy integration and carbon dioxide abatement via catalytic distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 3570–3581. https://doi.org/10.1021/ie5032056
68. *Davidson G.J.E., Arsenault G., Foellinger T., Schenkel R.-I., Kulbaba K., Watson J.L.* // Patent. US № 9126877B2. 2015.
69. *Breitkreuz K., Menne A., Kraft A.* New process for sustainable fuels and chemicals from bio-based alcohols and acetone // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2014. V. 8. № 4. P. 504–515. https://doi.org/10.1002/bbb.1484
70. *Stern G., Dobramysl W.* Storage-stable lacquer resins // Patent US № 4180488. 1979.
71. *Yasukazu O., Kazumi K., Tetsuo O.* Study on zinc *o*,*o*-diisobutyl dithiophosphate as antioxidant // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. P. 3606–3609. https://doi.org/10.1246/bcsj.51.3606
72. *Aysu T., Kucuk M.M., Demirbas A.* Optimization of process variables for supercritical liquefaction of giant fennel // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 55912–55923. https://doi.org/10.1039/C4RA07790C
73. *Wu H., Zheng J., Wang G.* Catalytic liquefaction of switchgrass in isobutanol/water system for bio-oil development over bifunctional Ni-HPMo/Fe_3O_4@Al-MCM-41 catalysts // Renewable Energy. 2019. V. 141. P. 96–106. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.135
74. *Regalbuto C., Pennisi M., Wigg B., Kyritsis D.* Experimental investigation of butanol isomer combustion in sprk ignition engines // SAE. 2012. World Congr. Exhib, SAE International. 2012. https://doi.org/10.4271/2012-01-1271
75. *Merola S.S., Valentino G., Tornatore C., Marchitto L.* In-cylinder spectroscopic measurements of knocking combustion in a SI engine fueled with butanol-gasoline blend // Energy. 2013. V. 62. P. 150–161. https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.056
76. *Wei H., Feng D., Pan J., Shao A., Pan M.* Knock characteristics of SI engine fueled with *n*-butanol in combination with different EGR rate // Energy. 2017. V. 118. P. 190–196. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.134
77. *Chen Z., Yang F., Xue S., Wu Z., Liu J.* Impact of higher *n*-butanol addition on combustion and performance of GDI engine in stoichiometric combustion // Energy Convers. Manag. 2015. V. 106. P. 385–392. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.09.051

78. *Elfasakhany A., Mahrous A.F.* Performance and emissions assessment of *n*-butanol-methanol-gasoline blends as a fuel in spark-ignition engines // Alexandria Eng Jour. 2016. V. 55. № 3. P. 3015–3024. https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.05.016
79. *Irimescu A.* Performance and fuel conversion efficiency of a spark ignition engine fueled with iso-butanol // Appl. Energy. 2012. V. 96. P. 477–483. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.012
80. *Ji C., Sarathy S.M., Veloo P.S., Westbrook C.K., Egolfopoulos F.N.* Effect of fuel branching on the propagation of octane isomers flames // Combust. Flame. 2012. V. 159. P. 1426–1436. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.12.004
81. *Davis S.G., Law C.K.* Determination of and fuel structure effects on laminar flame speeds of C_1 to C_8 hydrocarbons // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 140. P. 427–449. https://doi.org/10.1080/00102209808915781
82. *Moss J.T., Berkowitz A.M., Oehlschlaeger M.A., Biet J., Warth V., Glaude P.-A, Battin-Leclerc F.* An experimental and kinetic modeling study of the oxidation of the four isomers of butanol // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 10843–10855. https://doi.org/10.1021/jp806464p
83. *Liu W., Kelley A.P., Law C.K.* Non-premixed ignition, laminar flame propagation, and mechanism reduction of n-butanol, isobutanol, and methyl butanoate // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 995–1002. https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.05.084
84. *Elfasakhany A.* Experimental investigation on SI engine using gasoline and a hybrid *iso*-butanol/gasoline fuel // Energy Convers Manag. 2015. V. 95. P. 389–405. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.022
85. *Karabektas M., Hosoz M.* Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol-diesel fuel blends // Renewable Energy. V. 34. P. 1554–1559. https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.11.003
86. *Aakko-Saksa P.T., Rantanen-Kolehmainen L.M., E. Skyttä E.* Ethanol, isobutanol, and biohydrocarbons as gasoline components in relation to gaseous emissions and particulate matter // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 10489–10496. https://doi.org/10.1021/es501381h
87. European Commission. From the sugar platform to the biofuels and biochemicals. Final report for the European Commission Directorate-General Energy. № ENER/C2/423-2012/SI2.673791. 2015.
88. *Taylor J.D., Jenni M.M., Peters M.W.* Dehydration of fermented isobutanol for the production of renewable chemicals and fuels // Top. Catal. 2010. V. 53. P. 1224–1230. https://doi.org/10.1007/s11244-010-9567-8
89. *Macho V., Králik M., Jurecekova E., Hudec J., Jurecek L.* Dehydration of C_4 alkanols conjugated with a positional and skeletal isomerization of the formed C_4 alkenes // Appl. Cat. A: General. 2001. V. 214. P. 251–257. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00497-5
90. *Saad L., Riad M.* Characterization of various zinc oxide catalysts and their activity in the dehydration-dehydrogenation of isobutanol // J. Serb. Chem. Soc. 2008. V. 73. P. 997–1009. https://doi.org/10.2298/JSC0810997S
91. *Buniazet Z., Couble J., Bianchi D., Rivallan M., Cabiac A., Maury S., Loridant S.* Unravelling water effects on solid acid catalysts: Case study of TiO_2/SiO_2 as a catalyst for the dehydration of isobutanol // J. Catal. 2017. V. 348. P. 125–134. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.007
92. *Buniazet Z., Lorentz C., Cabiac A., Maury S., Loridant S.,* Supported oxides catalysts for the dehydration of isobutanol into butenes: relationships between acidic and catalytic properties // Mol. Cat. 2018. V. 451. P. 143–152. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.007
93. *Du Z.-Y., Zhang B.-B., Chen T.-S., Betancur Y., Li W.-Y.* Conversion of isobutanol to olefins and aromatics over HZSM-5-based catalysts: tuning of product selectivity // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 10176–10184. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02454
94. *Buniazet Z., Cabiac A., Maury S., Bianchi D., Loridant S.* Unexpected selectivity of ferrierite for the conversion of isobutanol to linear butenes and water effects // Appl. Catal. B: Environmental. 2019. V. 243. P. 594–603. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.007
95. *Van Daele S., Minoux D., Nesterenko N., Maury S., Coupard V., Valtchev V., Travert A., Gilson J.-P.* A highly selective FER-based catalyst to produce *n*-butenes from isobutanol // Appl. Catal. B: Environmental. 2021. V. 284. № 119699. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119699
96. *Hong E., Sim H.-I., Shin C.-H.* The effect of Brønsted acidity of WO_3/ZrO_2 catalysts in dehydration reactions of C_3 and C_4 alcohols // Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.). 2016. V. 292. P. 156–162. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.042
97. *Gunst D., Alexopoulos K., Van Der Borght K., John M., Galvita V., Reyniers M.-F., Verberckmoes A.* Study of butanol conversion to butenes over H-ZSM-5: Effect of chemical structure on activity, selectivity and reaction pathways // Appl. Cat. A: General. 2017. V. 539. P. 1–12. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.036
98. *Danilova M.N., Pylinina A.I., Kasatkin E.M., Bratchikova I.G., Mikhalenko I.I., Yagodovskii V.D.* Reactions of isobutanol over a NASICON-type Ni-containing catalysts activated by plasma treatment // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 4. P. 476–479 https://doi.org/10.1134/S0023158415040060
99. *Pylinina A.I., Mikhalenko I.I., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Pet'kov V.I.* Dehydration of butanols on copper-containing zirconium ortophosphates // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 3. P. 400–404. https://doi.org/10.1134/S0036024410030106

100. *Povarova E.I., Pylinina A.I., Mikhalenko I.I.* Isobutanol dehydrogenation on copper-containing bismuth vanadates // Russ. J. Phys. Chem. A. V. 87. № 4. P. 560–564. https://doi.org/10.1134/S0036024413040237
101. *Van Mao R.L., McLaughlin G.P.* Conversion of light alcohols to hydrocarbons over ZSM-5 zeolite and asbestos-derived zeolite catalysts // Energy Fuels. 1989. V. 3. № 5. P. 620–624. https://doi.org/10.1021/ef00017a016
102. *Yu L., Huang S., Zhang S., Liu Z., Xin W., Xie S., Xu L.* Transformation of isobutyl alcohol to aromatics over zeolite-based catalysts // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 1203–1210. https://doi.org/10.1021/cs300048u
103. *Mo Y.-H., Choi Y.-J., Choi H., Park S.-E.* Aromatization of iso-butanol with CO_2 as an enhancer over ZSM-5 catalysts // Res Chem Intermed. 2017. V. 43. P. 7223–7239. https://doi.org/10.1007/s11164-017-3070-9
104. *Dedov A.G., Karavaev A.A., Loktev A.S., Mitinenko A.S, Moiseev I.I.* Isobutanol conversion to petrochemicals using MFI-based catalysts synthesized by a hydrothermal-microwave method // Catal. Today. 2021. V. 367. P. 199–204. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.064
105. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Моисеев И.И.* Способ получения жидких углеводородов // Патент РФ № 2617119. 2016.
106. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Карташева М.Н., Маркин С.В., Моисеев И.И.* Микромезопористый композит MFI/MCM-41 как новый катализатор получения жидких углеводородов конверсией изобутилового спирта // Доклады Академии Наук. 2016. Т. 471. № 3. С. 303–306. https://doi.org/10.7868/S0869565216330148
107. *Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Моисеев И.И.* Способ получения *п*-ксилола // Патент РФ № 2663906. 2018.
108. *Dedov A.G., Loktev A.S., Karavaev A.A., Moiseev I.I.* A novel direct catalytic production of *p*-xylene from isobutanol // Mend. Comm. 2018. V. 28. № 4. P. 352–353. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.002
109. *Ким С., Ашпина О.* Конъюнктура мирового и российского рынка *п*-ксилола в 2005–2008 гг. // The Chemical J. (Russia). 2006. V. 3. P. 38–43.
110. *Дедов А.Г., Караваев А.А., Локтев А.С., Землянский П.В.* Способ конверсии изобутанола // Заявка на патент № 2021116684. 2021.
111. *Chakrabarti R., Kruger J.S., Hermann R.J., Schmidt L.D.* Autothermal reforming of isobutanol // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 2527–2533. https://doi.org/10.1039/C2RA01348G
112. *Dhanala V., Maity S.K., Shee D.* Role of supports (γ-Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2) and performance of metals (Ni, Co, Mo) in steam reforming of isobutanol // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 52522–52532. https://doi.org/10.1039/C5RA03558A
113. *Dhanala V., Maity S.K., Shee D.* Steam reforming of isobutanol for the production of synthesis gas over Ni/γ-Al_2O_3 catalysts // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 24521–24529. https://doi.org/10.1039/C3RA44705G
114. *Lee I.C., Clair J.G.St., Gamson A.S.* Catalytic partial oxidation of isobutanol for the production of hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 1399–1408. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.121
115. *Dhanala V., Maity S.K., Shee D.* Oxidative steam reforming of isobutanol over Ni/γ-Al_2O_3 catalysts: A comparison with thermodynamic equilibrium analysis // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 27. P. 153–163. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.029
116. *Kruger J.S., Chakrabarti R., Hermann R.J., Schmidt L.D.* Autothermal partial oxidation of butanol isomers // Appl. Cat. A: General. 2012. V. 411–412. P. 87–94. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.023
117. *Sharma M.V.P., Akyurtlu J.F., Akyurtlu A.* Autothermal reforming of isobutanol over promoted nickel xerogel catalysts for hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 39. P. 13368–13378. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.113
118. *Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Сливинский Е.В., Платэ Н.А., Мордовин В.П., Моисеев И.И., Гехман А.Е.* Способ получения изоалканов C_8 или C_{10} // Патент РФ № 2220940. 2004.
119. *Schreiber M.W., Plaisance C.P., Baumgärtl M., Reuter K., Jentys A., Bermejo-Deval R., Lercher J.A.* Lewis-Brønsted acid pairs in Ga/HZSM-5 to catalyze dehydrogenation of light alkanes // Journ. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 14. P. 4849–4859. https://doi.org/10.1021/jacs.7b12901
120. *Gao P., Wang Q., Xu J., Qi G., Wang C., Zhou X., Zhao X., Feng N., Liu X., Deng F.* Brønsted/Lewis acid synergy in methanol to aromatics conversion over Ga-modified ZSM-5 zeolites, as studied by solid-state NMR spectroscopy // ACS Catal. 2018. V. 8. № 1. P. 69–74. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03211

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 737–759

УДК 547.534

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ КСИЛОЛОВ (ОБЗОР)

© 2021 г. Н. Р. Демихова[1,*], М. И. Рубцова[1], В. А. Винокуров[1], А. П. Глотов[1]

[1] Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия
*E-mail: natashademihova@gmail.com

Поступила в редакцию 28 мая 2021 г.
После доработки 5 сентября 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Данный обзор посвящен катализаторам процесса изомеризации ароматической фракции С-8, направленного на получение ценных нефтехимических продуктов – *орто*- и *пара*-ксилолов, необходимых для дальнейшего производства фталевого ангидрида, диметилтерефталата и терефталевой кислоты. В обзоре рассмотрены моно- и бимолекулярный механизмы изомеризации ксилолов и маршруты превращения этилбензола (изомеризация, деалкилирование, диспропорционирование, трансалкилирование и гидрирование) на различных катализаторах. Рассмотрены катализаторы, содержащие цеолиты структурных типов MFI, MTW, MOR, TUN, NES, CON и BEA, а также композитные материалы на основе цеолитов и упорядоченных мезопористых алюмосиликатов (MCM-41, MCM-48). Показано влияние структурных и кислотных свойств носителей, природы металлического компонента и промоторов на протекание основных и побочных реакций процесса изомеризации ксилолов. Систематизированы данные о ключевых промышленных процессах и катализаторах.

Ключевые слова: ксилолы, изомерзация, ароматическая фракция С-8, композитные материалы, цеолиты, упорядоченные мезопористые алюмосиликаты

DOI: 10.31857/S0028242121060010

Ароматические углеводороды С-8, к которым относятся три изомера ксилола (*о*-, *м*-, *п*-) и этилбензол, являются одними из основных полупродуктов нефтехимии [1–3]. Среди ксилолов наибольший промышленный интерес представляет *пара*-изомер, который является сырьем для производства терефталевой кислоты и диметилтерефталата, выступающих, в свою очередь, прекурсорами в производстве полиэтилентерефталата [4–10]. Вторым по значимости изомером является *о*-ксилол, основное направление использования которого – окисление во фталевый ангидрид – сырье для производства пластификаторов и красителей. Наименее ценен для промышленности *м*-ксилол, который находит весьма ограниченное применение, например, в производстве изофталевой кислоты. Этилбензол – наиболее крупнотоннажный продукт среди ароматических углеводородов С-8 – сырье для производства стирола [11, 12].

Основные промышленные способы производства ароматических углеводородов С-8 – пиролиз и каталитический риформинг бензиновых фракций, диспропорционирование толуола и его трансалкилирование с ароматическими углеводородами С-9 [13]. Содержание ксилолов в получаемых фракциях находится в пределах, определяемых термодинамическим равновесием (50–60 мас. % *м*-, 20–25 мас. % *о*- и *п*-ксилолов), в то время как содержание этилбензола зависит от процесса, после которого поступило сырье (15–30 мас. %) [2]. Необходимость выделения и изомеризации менее ценных продуктов (*м*- и *о*-ксилолы, этилбензол) в более ценный (*п*-ксилол) вызвана растущим спросом на сырье для производства терефталевой кислоты, поскольку в настоящее время технологические мощности производства и структура ее потребления промышленностью не соответствуют друг другу (рис. 1) [13, 14].

Так как разница температур кипения между *п*- и *м*-ксилолами составляет 0.8°С (табл. 1), то *п*-изомер невозможно выделить из фракции С-8 простой ректификацией.

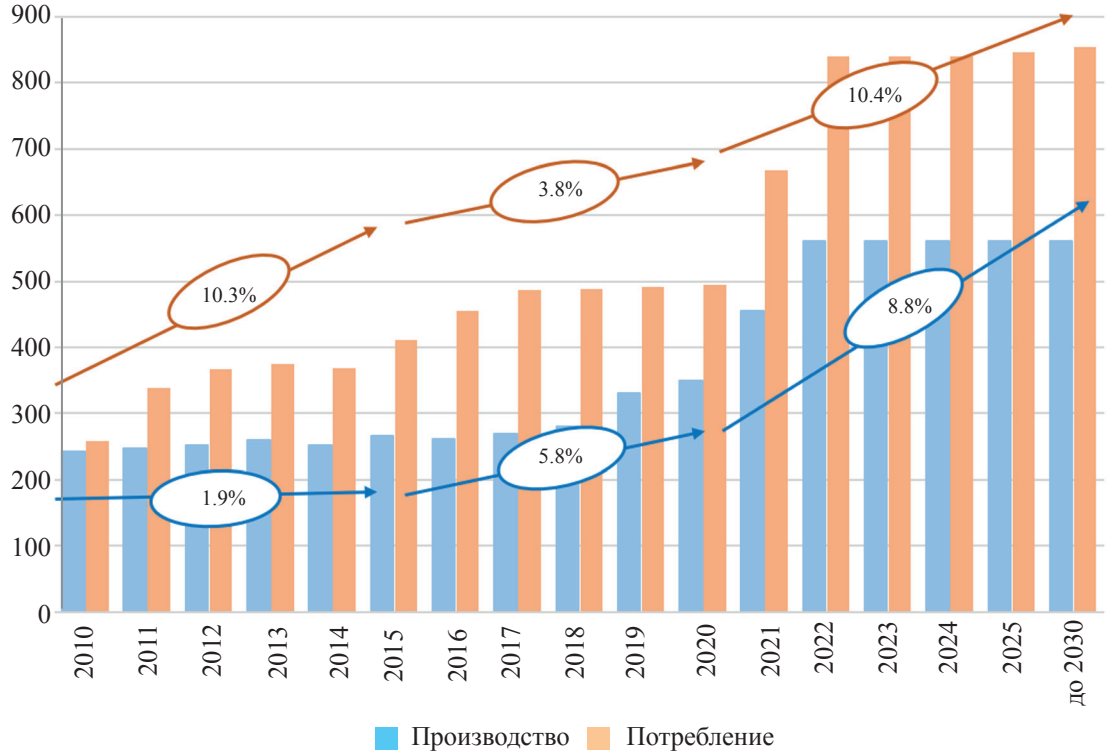


Рис. 1. Текущий и прогнозируемый объем производства и потребления терефталевой кислоты на территории Российской Федерации, тыс. т [14].

На сегодняшний день существуют три технологии выделения и производства *п*-ксилола: низкотемпературная кристаллизация; адсорбция; гибридный метод (кристаллизация + адсорбция). Однако данные технологии позволяют отделить только уже имеющийся в сырье *п*-ксилол. Повысить выход целевого ксилола можно с помощью изомеризации оставшегося после кристаллизации или адсорбции сырья, содержащего большое количество *о*- и *м*-ксилолов [2, 15–17].

Традиционно изомеризацию фракции С-8 осуществляют в газовой фазе при атмосферном давлении или под давлением водорода (в зависимости от наличия этилбензола в сырье). В обоих случаях чаще всего используют цеолитсодержащие катализаторы, способствующие протеканию кислотно-катализируемых превращений ксилолов [18]. При наличии этилбензола в сырье также необходимо включение благородного металла в состав катализатора [11].

В настоящем обзоре рассмотрены основные реакции, протекающие в ходе процесса изомеризации ароматических фракций С-8, существующие катализаторы, основные факторы, оказывающие влияние на ход процесса, а также разработанные технологические решения.

Таблица 1. Физические свойства ароматических соединений С-8 [15]

Ароматическое соединение С-8	Температура кипения, °С	Температура кристаллизации, °С
Этилбензол	136.21	–94.97
п-Ксилол	138.37	13.26
м-Ксилол	139.12	–47.87
о-Ксилол	144.41	–25.18

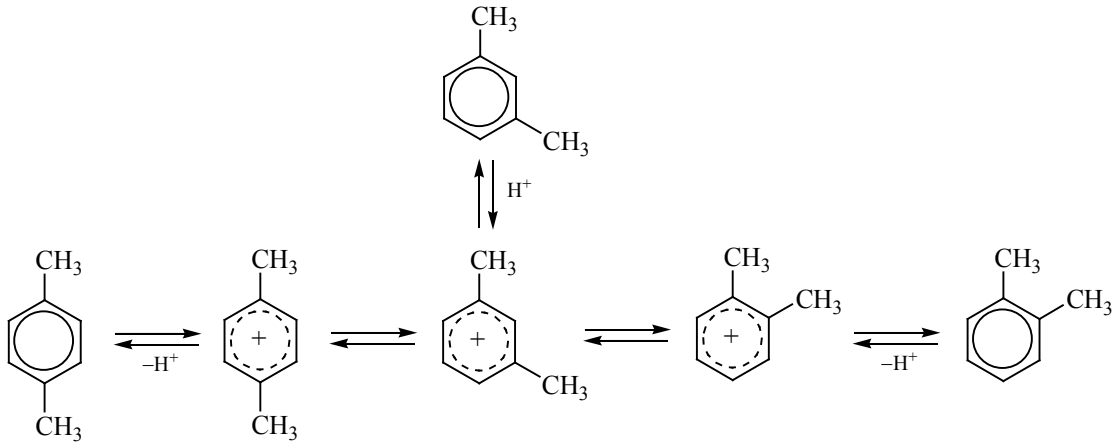


Схема 1. Механизм мономолекулярной изомеризации ксилола.

Маршруты реакций, протекающих в процессе изомеризации ароматической фракции С-8

Ксилолы. Изомеризация смеси ксилолов может протекать по двум механизмам: 1) мономолекулярный – изомеризация метильной группы, протекающая через образование карбкатиона; 2) бимолекулярный – диспропорционирование и трансалкилирование. При этом относительная доля моно- и бимолекулярного механизмов зависит от условий реакции, состава и структуры катализатора [19]. Помимо изомеризации, могут протекать реакции деалкилирования и гидрирования ароматических углеводородов с последующим крекингом образующихся нафтенов [15].

Механизм мономолекулярной изомеризации (схема 1) включает быстрое обратимое присоединение к ароматическому кольцу протона, донором которого являются кислотные центры катализатора, что приводит к возникновению 1,2-метильных сдвигов в молекулах ксилолов [20].

Изомеризовать *о*-ксилол напрямую в *п*-изомер довольно сложно – процесс проходит через образование промежуточного *м*-изомера [21]. В результате протекания мономолекулярной изомеризации образуется равновесная смесь ксилолов, концентрация которых лишь незначительно зависит от температуры. На фактический состав изомеров оказывает влияние скорость диффузии молекул субстратов к активным центрам катализатора, определяемая структурой пор последнего и начальными концентрациями каждого ксилола в смеси [22].

Помимо мономолекулярной изомеризации, существует и иной механизм, включающий в себя последовательное протекание двух бимолекулярных реакций (схема 2).

На первой стадии две молекулы ксилола подвергаются диспропорционированию с образованием промежуточного дифенилметана, который при протонировании на кислотных центрах катализатора образует смесь триалкилбензолов с преобладанием 1,2,4-триметилбензола и толуола (маршрут I) [23–25]. На второй стадии происходит трансалкилирование между триметилбензолами и ксилолами, что приводит к преимущественному образованию *о*- и *м*-изомеров (маршрут II) [26]. Полученный на первой стадии толуол впоследствии может подвергаться диспропорционированию с образованием бензола и ксилола (маршрут III). При этом строение образующихся ксилолов зависит в основном от структурной селективности применяемого катализатора. При высоких температурах молекула ксилола подвергается деалкилированию, в результате чего образуются толуол и метан (маршрут IV) [27]. Толуол, в свою очередь, также может вступать в реакцию деалкилирования с образованием бензола и метана (маршрут V). Поскольку в смеси продуктов возможно присутствие 1,2,4-триметилбензола, то в случае применения мезопористых каталитических систем он вступает в реакцию трансалкилирования с толуолом с получением двух новых молекул ксилолов (маршрут VI).

Исходные и образующиеся ксилолы в результате избытка водорода в системе подвергаются гидри-

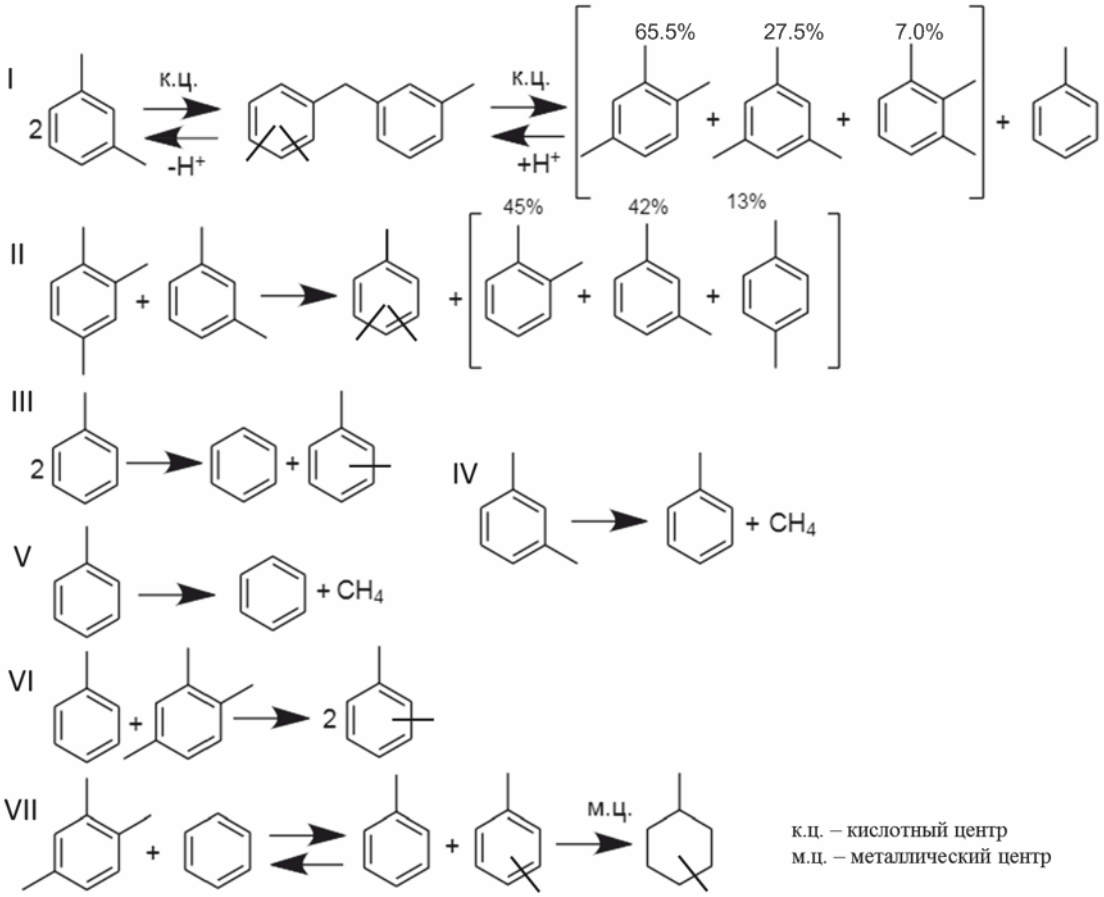


Схема 2. Маршруты превращения ксилолов в процессе изомеризации на примере *м*-ксилола [13–15].

рованию через образование промежуточных диметилциклогексадиенов и диметилциклогексенов с получением диметилциклогексана (маршрут VII), который под действием температуры крекируется на кислотных центрах катализатора с образованием легких алканов. Кроме того, может также протекать конденсация ароматических углеводородов с образованием высокомолекулярных соединений, что приводит к появлению кокса.

Во избежание протекания побочных реакций крекинга, изомеризацию следует проводить на катализаторах с умеренной кислотностью. Кроме того, важным фактором является температурный режим процесса – при понижении температуры химическое равновесие смещается в сторону образования продуктов гидрирования, при повышении – в сторону продуктов крекинга [28].

Этилбензол. Этилбензол, присутствующий в смеси ксилолов, подвергается следующим превращениям: изомеризация в ксилолы, деалкилирование, диспропорционирование, трансалкилирование и гидрирование (схема 3).

Если изомеризация ксилолов – типичная кислотно-катализируемая реакция, то изомеризация этилбензола протекает только в присутствии бифункционального катализатора, содержащего как кислотные, так и металлические центры (схема 3.I). Процесс изомеризации этилбензола в *о*-ксилол включает в себя следующие превращения: этилбензол → этилциклогексан → этил-2-метилциклопентан → 1,2-диметилциклогексан → орто-ксилол [29]. На катализаторах с высокой кислотностью происходит перенос водорода с образованием вторичного карбкатиона, который далее превращает-

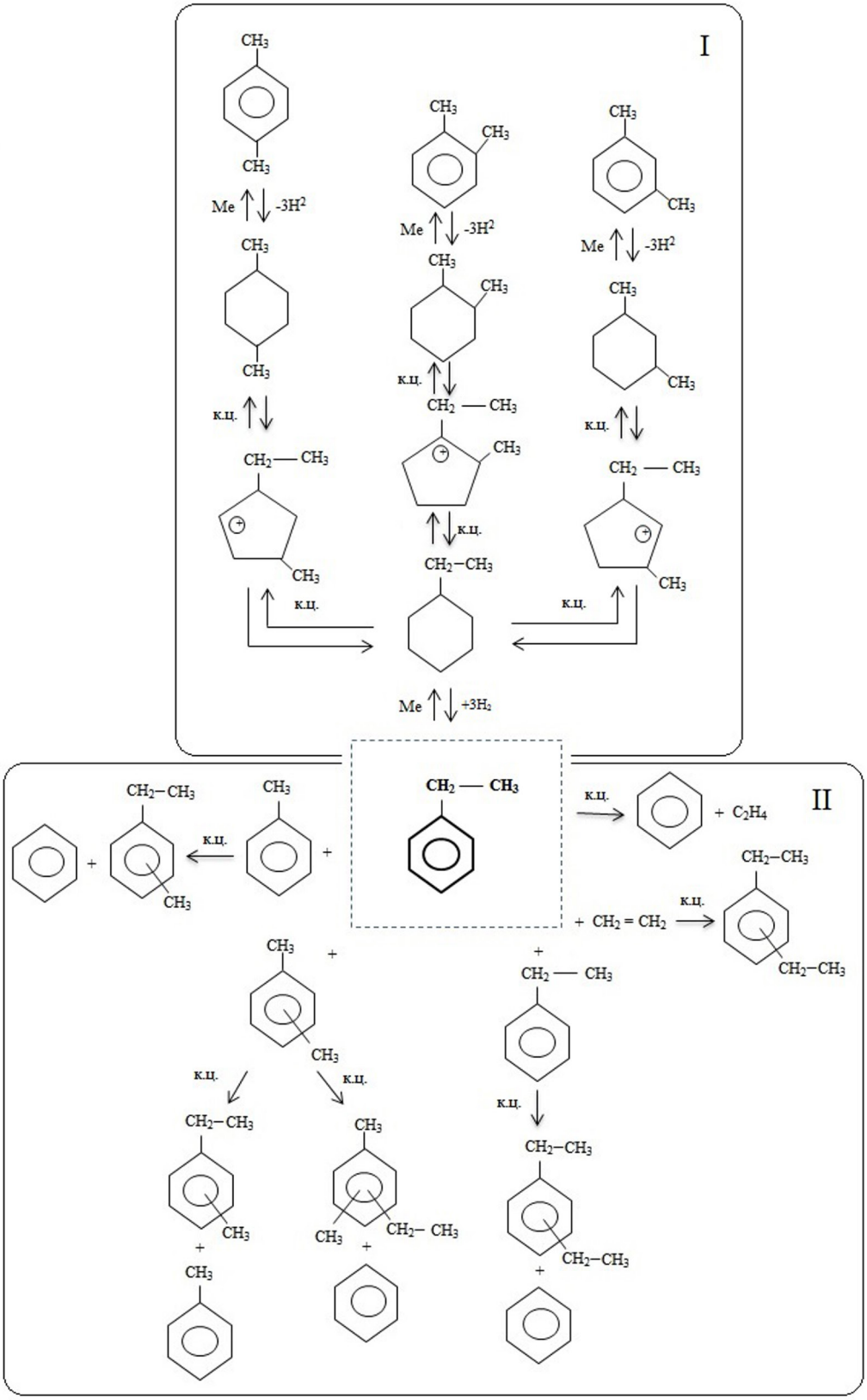


Схема 3. Механизмы превращения этилбензола в процессе изомеризации фракции С-8 [16–21].

ся в изомеры ксилола [30]. При изомеризации на бифункциональных металлических катализаторах нафтеновые интермедиаты могут подвергаться изомеризации шестичленного цикла в пятичленный. Реакции изомеризации нафтенов протекают по карбкатионному механизму, который предполагает образование циклоалкена при дегидрировании соответствующего нафтена с последующей изомеризацией цикла на кислотных центрах катализатора и гидрированием до алкилциклопентана.

На катализаторах с высокой кислотностью этилбензол может подвергаться деалкилированию с образованием бензола и этилена. В отсутствие водорода образовавшийся этилен выступает алкилирующим агентом для другой молекулы этилбензола, что приводит к образованию нежелательного продукта – диэтилбензола [31]. Кроме того, отсутствие водорода в системе провоцирует побочные реакции трансэтилирования и трансметилирования между этилбензолом и ксилолами на кислотных центрах катализатора [32]. Поскольку в реакционной смеси зачастую присутствует толуол, следует отметить возможность протекания реакции трансалкилирования этилбензола и толуола. Таким образом, во избежание образования побочных продуктов процессы изомеризации смесей, содержащих этилбензол, необходимо проводить под давлением водорода [33, 34].

Катализаторы изомеризации ксилолов

Основная задача катализаторов изомеризации ксилолов – обеспечить преимущественное образование *п*-ксилола, а также предотвратить накопление этилбензола за счет его преобразования либо в ксилолы, либо в бензол и легкие углеводороды [35].

Исторически первыми катализаторами процесса изомеризации ароматической фракции С-8 являлись катализаторы типа Фриделя–Крафтса, например, $HF{\cdot}BF_3$, но ввиду их высокой коррозионной активности и токсичности, они были вытеснены пришедшими им на смену цеолитами [36, 37]. Последние оказались намного эффективнее, поскольку обладают развитой площадью поверхности, контролируемым на стадии синтеза размером пор и достаточным количеством кислотных центров Бренстеда, а также высокой гидротермальной и химической стабильностью [38]. В настоящее время исследования в области изомеризации ароматических углеводородов С-8 посвящены в основном изучению цеолитов в качестве основных компонентов носителей катализаторов и методам их модифицирования. При этом эффективность цеолитсодержащих катализаторов в изомеризации фракции С-8 зависит в первую очередь от баланса структурных и кислотных характеристик, а также от свойств активной металлической фазы.

Влияние структурных характеристик носителя. Широкое распространение цеолитов в качестве компонентов катализаторов изомеризации фракции С-8 во многом обусловлено их структурной селективностью по отношению к *п*-ксилолу, которая является результатом наличия системы микропор [39]. Селективность изомеризации зависит главным образом от скорости диффузии ксилолов в порах катализатора, в то время как селективность трансалкилирования и диспропорционирования зависит от размера и формы полостей или пересечений каналов носителя [19]. В изомеризации ксилолов чаще всего применяют среднепористые цеолиты, каналы которых образованы 10- или 12-членными кольцами. Исследование цеолитов с различной топологией в изомеризации *м*-ксилола позволило сделать некоторые обобщающие выводы о связи их структуры с протекающими в них реакциями [40].

Прежде всего, различия в топологии пор обуславливают разные скорости диффузии ксилолов. Так, расчетное значение энергии активации диффузии *о*-ксилола в 10-членных каналах практически в 6 раз превышает данный показатель для *п*-изомера, что позволяет селективно отводить образующийся целевой ксилол из реакционной зоны (табл. 2). При этом в 12-членных каналах энергии активации диффузии *о*- и *п*-изомеров очень близки и составляют 7.03 и 6.21 ккал/моль соответственно [41]. Именно поэтому цеолиты, образованные 12-членными кольцами, как правило, обеспечивают меньшую селективность катализатора по *п*-ксилолу по сравнению с ZSM-5 (MFI, 10-членные кольца).

Кроме того, различия в структуре цеолитов накладывают индивидуальные стерические ограничения, определяющие строение интермедиатов и, следовательно, продуктов изомеризации. Цеолиты с 12-членной кольцевой системой и как следствие

Таблица 2. Расчетные значения энергии активации диффузии ксилолов в различных канальных системах

Соединение	Топология пор	Энергия активации, ккал/моль
п-Ксилол	12	6.21
	10	20.93
о-Ксилол	12	7.03
	10	110.31

Таблица 3. Структурные характеристики различных типов цеолитов [30–31]

Цеолит	IZA код	Топология пор	Размеры пор, Å
ZSM-5	MFI	10 × 10	5.1 × 5.5, 5.3 × 5.6
TNU-9	TUN	10 × 10	5.4 × 5.5, 5.5 × 6.0
NU-87	NES	10 × 12	4.8 × 5.7, 5.3 × 7.8
SSZ-33	CON	10 × 12	4.5 × 5.1, 6.4 × 7.0
Морденит	MOR	8 × 12	2.6 × 5.7, 6.5 × 7.0
Цеолит β	BEA	12 × 12	5.6 × 5.6, 6.6 × 6.7

бóльшим диаметром пор (табл. 3) в большей степени способствуют протеканию реакций по бимолекулярному маршруту изомеризации с образованием бициклических промежуточных соединений [42, 43]. Мономолекулярный механизм реализуется при наличии стерических ограничений вблизи кислотных центров цеолита, которые ингибируют образование объемных интермедиатов в результате протекания реакций диспропорционирования и трансалкилирования (рис. 2).

Среди всех представленных цеолитов ZSM-5 в наибольшей степени способствует инициированию механизма мономолекулярной изомеризации и наиболее избирателен по отношению к *п*-ксилолу, что связано со структурой его системы пор и каналов (рис. 3) [44]. Каркас ZSM-5 содержит два типа пересекающихся каналов: синусоидальные, имеющие почти круглое сечение пор диаметром 0.54–0.56 нм, и прямые, имеющие эллиптические отверстия диаметром 0.52–0.58 нм. В местах пересечения каналов критический размер достигает 0.9 нм [45], при этом кинетический диаметр молекулы *п*-ксилола составляет около 0.58 нм, *м*- и *о*-ксилолов ~ 0.68 нм [46, 47]. Важно отметить, что протонирование молекулы ксилола происходит на кислотных центрах, в основном расположенных в местах пересечения каналов, а микропористая система цеолита препятствует диффузии *м*- и *о*-изомеров, инициируя их дальнейшие превращения [48]. Конечным результатом этого процесса является более высокий выход *п*-ксилола, о чем свидетельствует соотношение *п*-/*о*-изомеров, в два раза превышающее равновесное значение (рис. 2) [49].

Таким образом, благодаря своим структурным особенностям, цеолит типа ZSM-5 в составе катализатора направляет реакцию изомеризации ксилолов по мономолекулярному механизму, при этом способствует деалкилированию этилбензола, препятствуя протеканию реакций диспропорционирования и трансалкилирования ксилолов [52]. Тем не менее, ограниченная доступность активных цен-

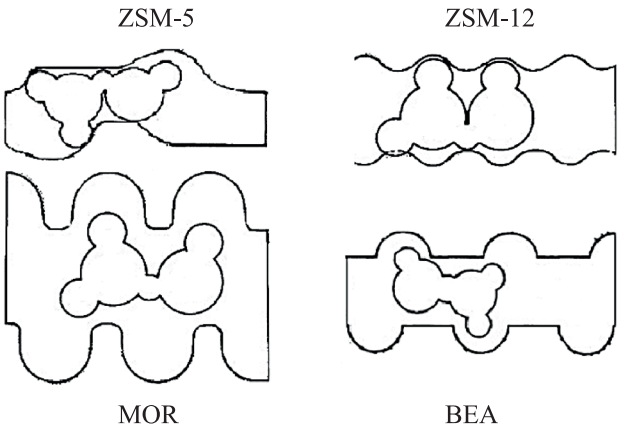


Рис. 2. Расположение 1,3-диметил-5-(3-метилбензил)-бензола в порах цеолитов [9, 32–33].

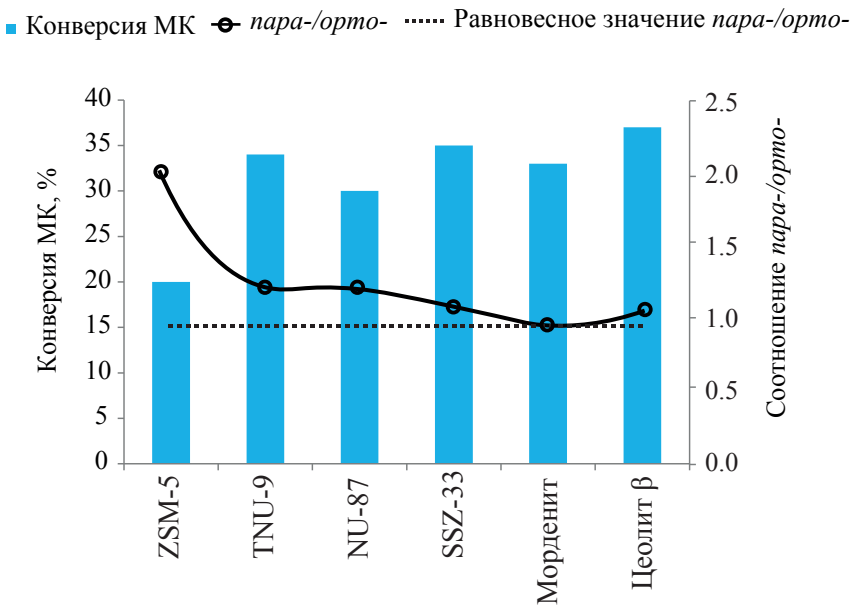


Рис. 3. Зависимость показателей изомеризации *м*-ксилола (при 350°C) от типа цеолитного носителя [42, 50, 51].

тров и значительные диффузионные ограничения внутри цеолитных каналов ZSM-5 зачастую влекут медленный массоперенос реагентов и отрицательно сказываются на степени превращения субстратов, тем самым делая актуальной задачей поиск новых каталитических систем на основе структурированных алюмосиликатов [39].

В качестве альтернативы цеолитам были исследованы упорядоченные мезопористые алюмосиликаты в качестве компонентов катализаторов изомеризации. В присутствии систем на основе мезопористого алюмосиликата типа MCM-41 наблюдается предпочтительное образование *о*-ксилола (соотношение *о*-/*п*-ксилол > 2.5) в соответствии с бимолекулярным механизмом, включающем диспропорционирование *м*-ксилола с последующим трансалкилированием между молекулами триметилбензола и ксилола [22, 53]. Высокая селективность по *о*-изомеру обусловлена регулярной структурой несвязанных между собой гексагональных каналов MCM-41, в которых молекулы ксилолов вступают в последовательные реакции диспропорционирования и трансалкилирования. Такая конфигурационная селективность не может наблюдаться в узких порах цеолитов из-за стерических ограничений, препятствующих образованию объемных промежуточных продуктов диспропорционирования и трансалкилирования. Помимо невысокой селективности по целевому *п*-изомеру, мезопористые алюмосиликаты также не обеспечивают необходимую стабильность в условиях процесса. Поэтому в последние годы вектор исследований в данной области направлен на объединение преимуществ обоих типов носителей – высокой структурной селективности и ускоренного массопереноса [53, 54].

Композитные материалы на основе микропористого цеолита ZSM-5 и мезопористых алюмосиликатов типа MCM-41 и MCM-48 (ZSM-5/MCM-41 и ZSM-5/MCM-48) были исследованы в реакции изомеризации *м*-ксилола и продемонстрировали крайне высокую селективность по *п*-изомеру (рис. 4). Такой эффект связан с параллельным протеканием изомеризации по моно- и бимолекулярному механизмам. Мезопористые алюмосиликаты участвуют в образовании *о*- и *п*-ксилолов посредством последовательных реакций диспропорционирования и трансалкилирования, а микропористый ZSM-5 отвечает за селективное отведение *п*-ксилола [18, 55].

Повысить селективность мезопористых алюмосиликатов по *п*-ксилолу также возможно путем «сужения» пор материалов, например за счет силанизации тетраэтоксиланом [56, 57]. Сужение пор

приводит к более длительному пребыванию в них молекул *м*-ксилола (и их локальной концентрации) по сравнению с молекулами *о*- и *п*-ксилолов, что приводит к предпочтительному образованию последнего.

В свою очередь, повысить доступность активных кислотных центров в цеолитных носителях можно двумя способами: за счет уменьшения размеров кристаллов цеолита, что приводит к существенному увеличению площади внешней поверхности, или же путем создания в них вторичной мезопористой структуры [58, 59].

Так называемые иерархические цеолиты, содержащие как микро-, так и мезопоры, способствуют более эффективному массопереносу молекул, в результате чего повышается активность, а иногда и селективность катализаторов на их основе [60–62]. Авторами статьи [63] было проведено исследование влияния иерархической структуры на процесс изомеризации *м*-ксилола. Катализаторы на основе модифицированного цеолита ZSM-5, обладающего достаточной мезопористотью, демонстрировали относительно высокие конверсии (37.0–46.3%), в то время как конверсия на катализаторах на основе обычного цеолита ZSM-5 не превышала 30% (табл. 4).

Существуют различные стратегии создания иерархических структур [59]. Весьма эффективным

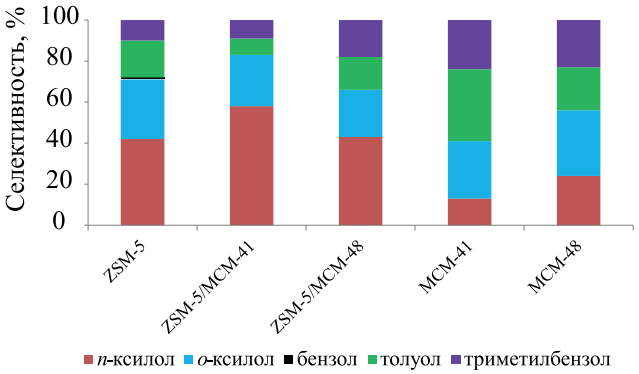


Рис. 4. Сравнение селективности по *п*-ксилолу, *о*-ксилолу, бензолу, толуолу и триметилбензолу на различных каталитических системах (ZSM-5, MCM-41, MCM-48, ZSM-5/MCM-41 и ZSM-5/MCM-48) в реакции изомеризации *м*-ксилола [18].

считается метод кислотно-щелочного травления, в ходе которого происходит последовательное десилилирование–деалюминирование путем обработки исходного цеолита сначала щелочным, а затем кислотным агентом [67]. При этом именно щелочная обработка приводит к образованию системы взаимосвязанных мезопор, способствующей ускоренному массопереносу. Тем не менее, в ходе щелочного десилилирования существенно снижается степень кристалличности материала и образуется

Таблица 4. Влияние иерархической структуры катализатора на показатели изомеризации

Катализатор	Si/Al	Сырье	*T*, °C	*K*[а], %	$C_{ПК}$[б], %	МСПС, $ч^{-1}$	Источник
ZSM-5	96	*о*-Ксилол	300	18.2	32.9	52.8	[64]
			400	27.1	29.8		
			500	35.7	25.7		
Иерархический ZSM-5	103		300	21.3	24.2		
			400	38.7	26.5		
			500	51.6	22.4		
ZSM-5	44	*м*-Ксилол	380	12.0	45.0	1.3	[65]
HSZ (иерархический)	47		380	54.0	35.0		
ZSM-5	82		350	32.3	58.2	6.0	[63]
Мезо-ZSM-5	78		350	46.3	56.8		
MCM-68	11		300	53.6	28.0	10.37	[66]
			400	69.3	19.3	1.73	
Иерархический MCM-68	24		300	40.6	31.2	10.37	
			400	73.1	16.1	1.73	

[а] *K* – конверсия субстрата.
[б] $C_{ПК}$ – селективность по *п*-ксилолу.

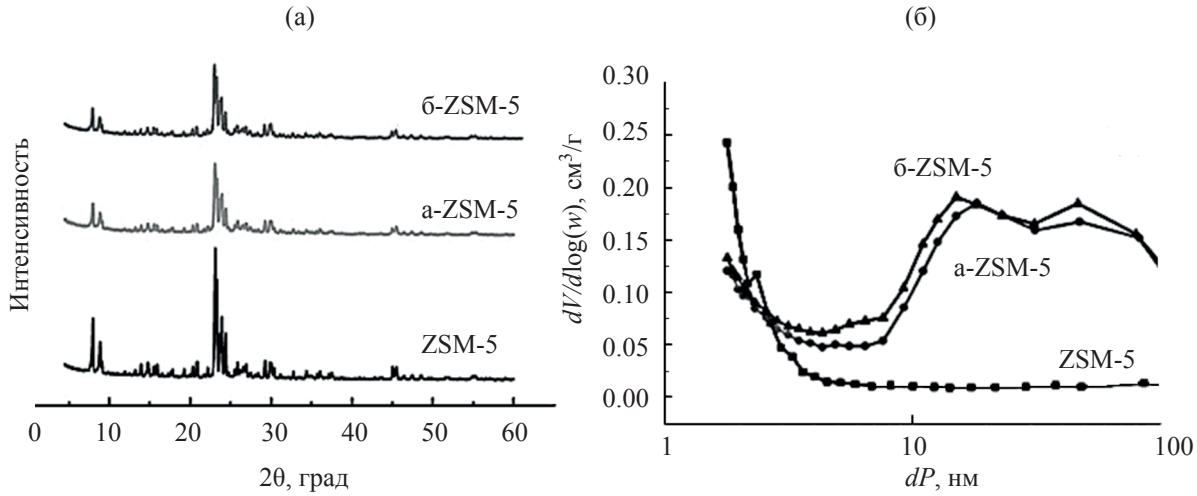


Рис. 5. Дифрактограммы (а) [49] и распределение пор по размерам (б) [52] для десилилированного и деалюминированного цеолита ZSM-5, (ZSM-5 – коммерческий ZSM-5, а-ZSM-5 – десилилированный ZSM-5, б-ZSM-5 – десилилированный-деалюминированный ZSM-5).

внекаркасный алюминий, блокирующий поры и каналы цеолита. Перечисленные негативные факторы обуславливают необходимость проведения последующей процедуры кислотного деалюминирования, которая позволяет извлечь внекаркасный алюминий и повысить кристалличность (рис. 5).

Авторам работы [64] удалось достичь увеличения выхода *п*-изомера на 26% в ходе изомеризации *о*-ксилола при 400°C на десилилированном ZSM-5 по сравнению с немодифицированным аналогом. Применение десилилированного–деалюминированного ZSM-5 позволило увеличить выход *п*-ксилола на 70% при 350°C [68]. При этом в обеих работах было отмечено, что селективность по *п*-ксилолу снижалась, однако ускоренный массоперенос в мезопорах компенсировал данный фактор, обеспечивая высокие значения конверсии субстрата.

Возможно также совместное использование 10-членного ZSM-5 с цеолитами, образованными 12-членными кольцевыми каналами [27]. Применение бицеолитного катализатора обеспечивает более высокую конверсию субстратов (в частности, этилбензола), а также способствует образованию дополнительного количества *п*-ксилола по пути бимолекулярной изомеризации.

Влияние кислотных свойств носителя. Активность и селективность катализаторов изомеризации зависит не только от их текстурных характеристик, но также от количества и соотношения слабых и сильных кислотных центров. Разные типы носителей могут содержать различные типы кислотных центров, и зачастую не все из них демонстрируют одинаковую активность и селективность в изомеризации ксилолов.

В цеолитах обычно присутствуют два типа кислотных центров: Бренстеда, приписываемые протонам, связанным с Si–O–Al, и Льюиса, обусловленные присутствием электроноакцепторных атомов алюминия [54, 69]. Мономолекулярный механизм катализируется в большей степени центрами Бренстеда, о чем свидетельствует корреляция между скоростью изомеризации и концентрацией протонных центров в алюмосиликатах [70] и цеолитах [45], в то время как реакции диспропорционирования и трансалкилирования протекают в основном на Льюисовских и суперкислотных центрах [45, 47, 71].

Наличие в структуре носителя суперкислотных центров существенно повышает конверсию этилбензола за счет увеличения доли реакций диспропорционирования и трансалкилирования. И хотя выход ксилолов при этом уменьшается на 3%, конверсия этилбензола увеличивается примерно на 40% по сравнению с катализатором на основе

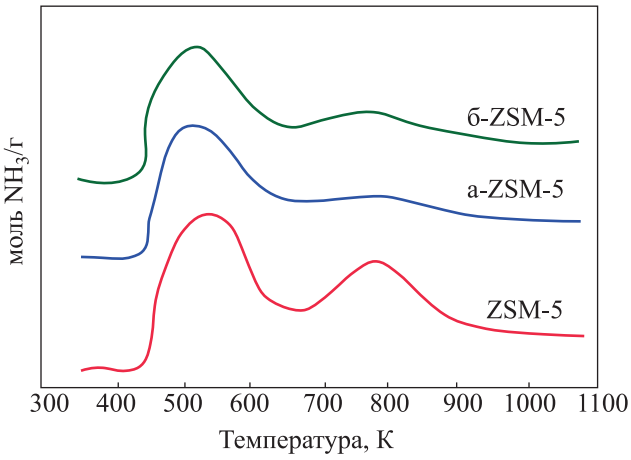


Рис. 6. Кислотные характеристики до и после десилилирования–деалюминирования ZSM-5 [68]: а-ZSM-5 – десилилированный ZSM-5, б-ZSM-5 – десилилированный-деалюминированный ZSM-5.

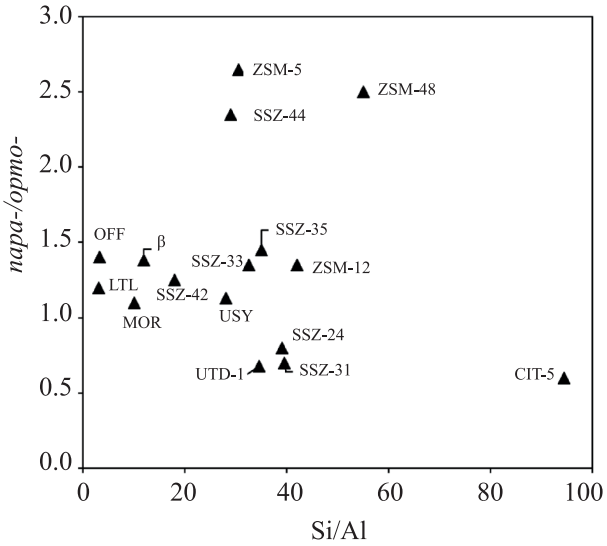


Рис. 7. Соотношение *п*-/*о*-ксилолов в продуктах изомеризации *м*-ксилола в зависимости от соотношения Si/Al в цеолитах [73]: ZSM – Zeolite Sokoni Mobil; USY – ультрастабильный цеолит типа Y (Faujasite); OFF – Offretite; MOR – Mordenite; LTL –Linde Type L; β –Beta (BEA); CIT-5 – California Institute of Technology-five; SSZ – Standard Oil Synthetic Zeolite; UTD-1 – University of Texas at Dallas-one.

ZSM-5 [72]. Такие центры могут быть получены наряду с мезопорами в ходе десилилирования цеолитов в щелочной среде [11]. Однако селективное извлечение каркасного кремния отрицательно влияет на общую кислотность и баланс слабых и сильных центров в носителе. Решить проблему возможно за счет последующей обработки кислотой в «мягких» условиях, что приводит к повышению селективности по *п*-ксилолу и снижению скорости дезактивации катализатора за счет восстановления кислотного баланса (рис. 6) [68].

Баланс кислотных центров и, следовательно, направление протекания реакций также во многом определяются соотношением Si/Al в структуре носителя (рис. 7) [73].

С увеличением соотношения Si/Al наблюдается тенденция к снижению содержания *п*-изомера в смеси продуктов. Исключение составляют катализаторы на основе цеолитов с 10-членными каналами (ZSM-5, ZSM-48, SSZ-44), селективность по *п*-ксилолу в которых определяется низкими скоростями диффузии других изомеров.

Авторы работы [22] также исследовали влияние соотношения Si/Al на кислотные характеристики и эффективность в изомеризации *м*-ксилола мезопористого алюмосиликата типа MCM-41. Наличие однородных несвязанных между собой каналов диаметром 34 Å, а также относительно низкое соотношение кислотных центров Бренстеда/Льюиса способствуют протеканию изомеризации по бимолекулярному механизму, включающему ряд последовательных реакций диспропорционирования и трансалкилирования. Чем больше значение Si/Al в MCM-41, тем меньше соотношения диспропорционирование/изомеризация (Д/И) и *п*-/*о*-ксилолы (табл. 5). Увеличение соотношения Si/Al также приводит к общему снижению активности MCM-41.

Такое специфическое поведение MCM-41 связано с резким уменьшением количества кислотных центров Льюиса и Бренстеда (табл. 6). Общее снижение кислотности оказывает отрицательный эффект на активность материала в кислотно-катализируемых реакциях изомеризации [22].

Регулирование кислотных характеристик катализатора возможно за счет введения в каркас носителя различных модификаторов. Например, добавление железа к ZSM-5 приводит к существенному снижению количества льюисовских центров, практически не изменяя количество протонных кислотных центров, что снижает выход кокса и повышает стабильность катализатора [75]. Увеличить

Таблица 5. Влияние отношения Si/Al в структуре MCM-41 на изомеризацию *м*-ксилола

Si/Al	10	30	100
Д/И	0.5	0.4	0.3
п-/*о*-Ксилол	0.4	0.2	0.15

Таблица 6. Влияние соотношения Si/Al на кислотность алюмосиликата типа MCM-41 [74]

Si/Al	Текстурные характеристики		Кислотность, мкмоль пиридина/г					
			центры Бренстеда			центры Льюиса		
	$S_{уд}$, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
14	900	0.5	25	14	менее 5	105	80	52
100	1112	0.5	5	–	–	20	15	13

концентрацию кислотных центров Бренстеда в ZSM-5 можно также за счет введения атомов цинка в каркас цеолита, а присутствие платины в цинксодержащем катализаторе позволяет достичь высокого выхода *п*-ксилола (32.6 мас. %) при конверсии этилбензола 68% и общих потерях ксилолов не более 2% [76].

Помимо природы кислотных центров, важное значение имеет и их расположение. Кислотные центры, находящиеся на внешней поверхности кристаллов цеолита, провоцируют нежелательные превращения, такие как алкилирование и олигомеризация, приводящие к более низкой селективности по целевому продукту, ввиду отсутствия стерических ограничений, препятствующих образованию объемных молекул [77]. Увеличение селективности по *п*-ксилолу может быть достигнуто за счет модификации (дезактивации) поверхности цеолита. «Мягкое» коксование приводит к блокировке сильных кислотных центров на внешней поверхности цеолита, что подавляет реакции диспропорционирования ксилолов; при этом дальнейшая обработка катализатора пропаном и/или водородом приводит к преимущественному удалению кокса из внутренних полостей, в меньшей степени затрагивая более плотный кокс на внешней поверхности [56, 78]. Химическое осаждение кремния, адсорбция 5,6-бензохинолина и приводят к аналогичному результату [79].

Влияние присутствия металлов в катализаторах. Традиционно процессы изомеризации, в том числе ксилолов, проводят на бифункциональных катализаторах, содержащих алюмосиликаты или цеолиты (кислотный компонент) и металл (гидро-дегидрирующий компонент), преимущественно платиновой группы [34, 80, 81]. Наличие металлического компонента обусловлено, прежде всего, присутствием в сырье этилбензола, превращение которого протекает через последовательные стадии гидрирования, изомеризации и дегидрирования [75]. При этом металлические центры не оказывают никакого эффекта на равновесие в смеси ксилолов, однако препятствуют образованию продуктов их уплотнения [82]. Так, добавление платины позволяет решить проблему быстрой дезактивации цеолита типа ZSM-35 в процессе изомеризации *м*-ксилола за счет снижения коксообразования [83]. Превращение этилбензола на том же цеолите приводит к образованию *п*-диэтилбензола с высокой селективностью, при этом добавление платины способствует его деалкилированию до бензола. Аналогично, в присутствии катализаторов на основе MOR и ZSM-5 платина снижает скорость диспропорционирования этилбензола и незначительно повышает скорость его деалкилирования [82]. В работе [84] исследовано влияние добавления Pt, Pd, Ni и Mo к цеолиту ZSM-5 на деалкилирование этилбензола. Наибольшая конверсия этилбензола наблюдалась на Pt/ZSM-5 при одновременно наименьшем выходе кокса и этилена.

По сравнению с Pt-содержащим катализатором Pd-катализатор обладает рядом преимуществ: он проявляет лучшую термическую и гидротермаль-

ную стабильность при схожей каталитической активности [85]. Однако платина более доступна и поэтому выбор ее в качестве активного компонента катализатора зачастую более предпочтителен из соображений экономии.

Рений существенно увеличивает активность катализаторов на основе ZSM-5 в деакилировании этилбензола, снижает крекинг и гидрирование ароматических углеводородов, при этом ускоряя гидрирование олефинов и обеспечивая, таким образом, более длительный межрегенерационный пробег катализатора [86]. Однако высокая стоимость металла ограничивает его широкое применение.

Таким образом, эффективность катализаторов изомеризации ксилолов определяется двумя ключевыми факторами – характеристиками системы пор и каналов алюмосиликата и соотношением кислотных центров в носителе. В случае изомеризации сырья, содержащего этилбензол, необходимо также соблюсти баланс между металлическими и кислотными центрами катализатора, чтобы не допустить образования нежелательных продуктов крекинга.

Промышленные процессы изомеризации

Технический ксилол, выделенный из жидких продуктов каталитического риформинга, наиболее широко применяется в качестве сырья для комплекса установок изомеризации, однако используются также и другие смеси ароматических углеводородов С-8, полученные в различных процессах нефтепереработки. Основное отличие всех промышленных процессов изомеризации ксилолов заключается в способе утилизации этилбензола. Принципиальное различие всех вышеперечисленных процессов заключается в превращении этилбензола. Он может быть выделен из исходного сырья (технического ксилола) и не подвергаться химическим превращениям, либо, напротив, он может быть вовлечен в совместный процесс изомеризации. Также его можно вывести из технологической цепочки в виде продуктов диспропорционирования и деалкилирования.

Помимо комплекса установок изомеризации в общую схему процесса также входит блок выделения целевых продуктов [87]. Так, для выделения *п*-ксилола используют процессы низкотемпературной кристаллизации и адсорбции.

Isomar (UOP), XyMax и Advanced MHAI (ExxonMobil) – одни из наиболее широко используемых технологий во всем мире. Основная разница между технологиями заключается в возможности изомеризации этилбензола, и как следствие, в типе используемого катализатора [88, 89].

Процесс MGCC. Компания Mitsubishi ввела в промышленную эксплуатацию процесс разделения и производства *п*-ксилола высокой чистоты. Помимо его получения, этот процесс значительно упрощает разделение оставшихся ароматических изомеров С-8. В процессе изомеризации ксилолов в процессе MGCC катализатором служит смесь фтористого водорода с фтористым бором; реакцию проводят в жидкой фазе при температуре около 100°С и давлении 3.0 МПа. *м*-Ксилол образует стабильный комплекс с $HF–BF_3$, и далее путем фазового разделения отделяется от оставшихся углеводородов. $HF–BF_3$ подвергается термическому разложению, в результате чего высвобождаются компоненты комплекса. Данный процесс позволяет выделить из рафината около 99% *п*-ксилола. Основная отличительная черта данного процесса заключается в том, что изомеризации подвергается почти чистый *м*-ксилол. Большая глубина изомеризации и низкий выход побочных продуктов реакции определяет высокую селективность процесса изомеризации, в результате чего состав полученных диметилбензолов близок к термодинамической концентрации при 100°С [91] (табл. 7).

Процесс LTI «Low Temperature Isomerization». Этот процесс представляет собой низкотемпературную жидкофазную изомеризацию ксилолов с использованием катализатора на основе цеолита типа X при температуре 200–260°С. Для предотвращения реакции диспропорционирования температуру процесса немного увеличивают, но не выше 260°С. В данном процессе этилбензол не трансформируется, следовательно, его необходимо полностью извлекать из системы. Особенность этого процесса – добавление толуола в реакционную зону. Его присутствие препятствует образованию продуктов диспропорционирования и, соответственно, повышает селективность по *о*- и *п*-ксилолам. При содержании толуола в сырье более 15 мас. % селективность изомеризации существенно повышается, что свидетельствует о протекании реакции диспропорционирования толуола с образованием

Таблица 7. Условия и характеристики различных промышленных комплексов установок изомеризации ксилола [90]

Название процесса изомеризации ксилолов	Фаза	Температура, °C	Давление, МПа	Катализатор	Возможность изомеризации этилбензола
MGCC	Жидкая	100	3.0	Смесь HF с BF_3	Нет
LTI «Low Temperature Isomerization»	Жидкая	200–260	2.1	Алюмосиликатный катализатор на основе цеолита типа X	Нет
ВНИИ НП	Газовая	380–480	Атмосферное	Алюмосиликатный катализатор	Нет
XIS «Xylene Isomerization-Separation»	Газовая	450–550	Атмосферное	Алюмосиликатный катализатор	Нет
ICI	Газовая	470	Атмосферное	Алюмосиликатный катализатор	Нет
Atlantic Richfield Co	Газовая	380–400	Атмосферное	Алюмосиликатный катализатор	Нет
Изоформинг	Газовая	370–455	1.4–3.5	Цеолитный катализатор, содержащий Cr и Mo	Нет
Octafining	Газовая	420–85	1.14–2.51	Octafining I: Pt-содержащий алюмосиликатный катализатор Octafining II: Pt-содержащий катализатор, основанный на Al_2O_3 и H-MOR	Да
Isomar	Газовая	388	1.68	Pt/Al_2O_3	Да
Isolene	Газовая	250–500	1–3	Два типа катализаторов: – алюмосиликатный катализатор, не содержащий благородного металла; – Pt-содержащий катализатор	Частично
Процессы фирмы Exxon Mobil					
MLPI	Газовая	290–380	0.27	H–ZSM-5 с Al_2O_3 в качестве связующего	–
MVPI	Газовая	315–380	1.48	Ni–H–ZSM-5 с Al_2O_3 в качестве связующего	–
MHAI	Газовая	427–460	1.82-4.48	Pt-содержащий катализатор на основе цеолита ZSM-5	Да
XyMax	Газовая	400–482	0.45–2.86	Два типа катализаторов: Pt-содержащие катализаторы на основе цеолита ZSM-5 с разным размером кристаллов цеолита	Да

бензола и ксилолов. Также для этого процесса характерно высокое содержание *о*-ксилола, это связано с использованием цеолитного катализатора [92].

Процесс ВНИИ НП. Данный процесс проводят при атмосферном давлении и температуре 380–480°C на алюмосиликатном катализаторе. Исходным сырьем служит ксилольная фракция, полученная с установки каталитического риформинга, в составе которой присутствует до 20 мас. % этилбензола. Для проведения процесса изомеризации на алюмосиликатном катализаторе могут быть реализованы различные подходы к «взаимодействию» с этилбензолом.

В первом случае весь этилбензол, содержащийся в сырье, при изомеризации превращается в продукты крекинга и диспропорционирования; однако для достижения такого превращения необходимо проводить процесс при температурах выше 500°C, что, в свою очередь, приводит к снижению селективности реакции изомеризации. Время работы катализатора без регенерации не превышает 30 ч [93]. При содержании этилбензола в сырье в количестве 10–13 мас. % межрегенерационный пробег катализатора увеличивается до 70–100 ч. Во втором случае этилбензол может быть частично выделен в качестве товарного продукта.

Данный процесс нацелен на одновременное получение этилбензола, *п*- и *о*-ксилолов, так как попытки направить процесс на получение одного изомера ксилола приводят к снижению выхода целевого продукта за счет большего образования побочных продуктов реакции.

Процесс XIS «Xylene Isomerization-Separation». Данный процесс осуществляется при атмосферном давлении на алюмосиликатных катализаторах, предварительно обработанных водяным паром при температуре от 450 до 550°C [94]. Отличительная особенность процесса – подача водяного пара в зону реакции для снижения парциального давления паров углеводородов, в результате чего скорость реакции диспропорционирования уменьшается по сравнению со скоростью изомеризации. Вследствие этого проведение процесса при пониженном парциальном давлении углеводородов приводит к снижению количества побочных продуктов. Изомеризация ксилолов протекает почти до термодинамического равновесия, однако конверсия этилбензола невысока. При 500°C она составляет всего 5%, а с увеличением температуры до 530°C ее значение достигает всего 11%. Этилбензол целесообразно удалять из исходного сырья, так как в этом процессе он не подвергается изомеризации. Однако перерабатывать сырье с повышенным содержанием этилбензола возможно, но для этого необходимо значительно повысить температуру, что неизбежно приводит к сокращению срока службы катализатора до его окислительной регенерации (15–20 ч). Данный процесс может быть направлен как на получение одного целевого *п*-ксилола, так и на совместное получение этилбензола, *о*- и *п*-ксилолов.

Процесс ICI. Принципиальная схема данного процесса не отличается от других процессов изомеризации, проводимых на алюмосиликатных катализаторах. Изомеризацию проводят при температуре 470°C и атмосферном давлении. Этилбензол не изомеризуется, а вступает в реакцию диспропорционирования с образованием бензола и диэтилбензолов. Последние подвергаются изомеризации с образованием смеси, находящейся в состоянии, близком к равновесному, при этом образуются продукты диспропорционирования – толуол и триметилбензолы [94].

Процесс Atlantic Richfield Co. Процесс проводят при атмосферном давлении на движущемся шариковом алюмосиликатном катализаторе. Температура проведения данного процесса существенно ниже (380–400°C), так как активность движущегося катализатора значительно выше, чем у стационарного. Исходным сырьем является технический ксилол, полученный в процессе диспропорционирования толуола и характеризующийся почти полным отсутствием этилбензола [95].

Процесс Изоформинг. Процесс проводится под давлением водорода в присутствии цеолитного катализатора, содержащего хром и молибден. Температура проведения процесса 370–455°C, давление 1.4–3.5 МПа, также необходима циркуляция водородсодержащего газа. Этилбензол в процессе Изоформинг также подвергается диспропорционированию с образованием бензола и диэтилбензолов. Сырьем процесса является выделенный из дистиллята каталитического риформинга технический ксилол с содержанием этилбензола около 20 мас. %.

Характерной особенностью данного процесса является выделение этилбензола из свежего сырья (остаточное содержание этилбензола не должно превышать 5 мас. %) [94].

Процесс Octafining I и Octafining II. Octafining I разработан и коммерциализирован компанией Atlantic Richfield и Engelhard в начале 1960-х годов. Данный процесс проводят на алюмосиликатном катализаторе, содержащем 0.5 мас. % платины, в диапазоне температур 420–485°C и давлении около 2.0 МПа. Для поддержания конверсии температуру реакции постепенно повышают по мере дезактивации катализатора до максимальной температуры около 485°C, затем катализатор регенерируют. В системе циркулирует водородсодержащий газ с соотношением водород : сырье = 10 : 1. Исходное сырье процесса – смесь ароматических углеводородов C-8. Основные реакции, протекающие при Octafining-процессе: изомеризация ароматических и нафтеновых углеводородов, гидрирование ароматических углеводородов, дегидрирование нафтеновых углеводородов, диспропорционирование и деалкилирование ароматических углеводородов и гидрокрекинг насыщенных углеводородов. Последние три реакции являются нежелательными, так как приводят к снижению выхода целевых продуктов. Содержание этилбензола в сырье не нормируется, потому что в ходе процесса он на 60–70% превращается в ксилолы. Однако с повышением концентрации этилбензола в сырье увеличивается расход водорода и степень закоксованности катализатора. Несмотря на отличные показатели процесса, компания приняла решение усовершенствовать используемый катализатор, в результате чего был разработан платиносодержащий катализатор второго поколения O-750 на основе смеси оксида алюминия и H-MOR. Этот катализатор, наряду с рядом других усовершенствований процесса, составляет основу процесса Octafining II. Продолжительность цикла работы нового катализатора обычно превышает 3 года [94].

Процесс Isomar. Процесс компании UOP проводят на платиносодержащем катализаторе I-210 при давлении 1.68 МПа, температуре 388°C при циркуляции водородсодержащего газа [90, 91]. Катализатор I-210 является усовершенствованной версией I-9 и в отличие от своего предшественника не требует добавления хлора. Характерна особенность процесса – возможность проводить реакции изомеризации ароматических углеводородов в смеси с нафтеновыми углеводородами C-9, содержание которых близко к термодинамически равновесной концентрации. Гидрирование ароматических углеводородов в таких условиях практически не происходит, за исключением незначительного гидрирования легких углеводородов, возникающих в ходе частичной деструкции нафтенов [96]. Важное преимущество данного процесса – возможность осуществления глубокой изомеризации этилбензола, содержание которого в сырье может достигать 40 мас. % [97]. Конверсия этилбензола в ксилолы составляет около 22–25% с потерями ароматических углеводородов C-8 за один проход около 1.2–1.5%.

Процесс Isolene. Процесс изомеризации ксилолов Isolene осуществляется при 1–3 МПа и температуре 250–500°C. В зависимости от используемого катализатора различают два типа процесса: не содержащий благородного металла Isolene-1 и Isolene-2 – на основе платино-содержащего катализатора. Процесс изомеризации может быть направлен на получение как *п*-, так и *о*-ксилола. При использовании катализатора Isolene-1 этилбензол не изомеризуется и должен быть выделен из смеси в виде товарного продукта. В присутствии катализатора Isolene-2 основная часть этилбензола, находящегося в сырье, превращается в ксилолы [98].

Компания Exxon Mobil внедрила несколько процессов изомеризации ксилолов, основанных на использовании в качестве катализатора цеолита типа ZSM-5 [90, 99].

Процесс MLPI протекает при низком давлении и не использует водород. В данном процессе этилбензол превращается в бензол и диэтилбензол через диспропорционирование. В качестве катализатора используется цеолит ZSM-5 со связующим на основе оксида алюминия. Температура начала работы 290–380°C при давлении 0.27 МПа. Конверсия этилбензола составляет около 25–40% в зависимости от условий реакции при потерях ксилола 2.5–4%.

Второй процесс фирмы Mobil – MVPI представляет собой парофазную изомеризацию. Катализатор, используемый в этом процессе, состоит из Ni–H-ZSM-5 и оксида алюминия. Температура

Таблица 8. Описание мощностей отечественных заводов, производящих *п*-ксилол

Название завода, компания-владелец	Мощность, загрузка (2020 г.)	Используемый технологический процесс	Ссылка
«Башнефть-Уфанефтехим» (ОАО «Роснефть»),	Проектная мощность по производству параксилола 165 тыс. тонн в год, в 2020 г. мощность увеличена до 260 тыс. тонн в год.	Isomar (UOP, США)	[100–103]
«Омский НПЗ» (ПАО «Газпромнефть»)	Комплекс производства ароматических углеводородов загружен почти полностью, проектная мощность установки 60 тыс. тонн параксилола в год	Isomar (UOP, США)	[104, 105]
ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»	Проектная мощность установки 165 тыс. тонн параксилола в год	Octafining (Engelhard Industries и Atlantic Richfield, США)	[106]

проведения процесса 315–370°C, давление обычно составляет 1.48 МПа, мольное соотношение H_2 : сырье около 6 : 1.

Процесс высокотемпературной изомеризации (MHAI) использует платиносодержащий катализатор на основе цеолита ZSM-5 для изомеризации ксилолов и деалкилирования этилбензола до бензола и этилена. Этот процесс особенно подходит для сырья, содержащего алифатические соединения C-8+, поскольку используемый катализатор способен крекировать их до легких парафинов. Реакция происходит в паровой фазе с образованием *п*-ксилола в количестве, немного превышающем равновесное (102–104%). Конверсия этилбензола составляет около 40–65%, потери ксилолов – около 2%. Условия реакции: температура 427–460°C, давление 1.48–1.82 МПа и мольное соотношение H_2 : сырье 1.5–2 : 1. По сравнению с MVPI, процесс MHAI характеризуется более низкими потерями ксилолов и меньшим количеством образующихся тяжелых ароматических углеводородов. В начале 1990-х гг. фирма Mobil коммерциализировала процесс высокоактивной изомеризации (XyMax) [35, 99], отличающийся использованием системы из двух катализаторов. Первый катализатор состоит из благородного металла (предпочтительно платины), нанесенного на цеолит ZSM-5 с размером кристаллов не менее 1 микрона. Основная функция этого катализатора – гидродеалкилирование этилбензола до бензола и этана. Второй катализатор состоит также из благородного металла (платина) на цеолите ZSM-5, но имеющем размер кристаллов менее 1 микрона. Основная функция второго катализатора – изомеризация ксилолов. Предпочтительные рабочие условия: 400–480°C, 0.45–2.86 МПа, мольное соотношение H_2 : сырье = (1–5) : 1. Для сырья, содержащего 15% этилбензола, степень превращения последнегосоставляет 65% с потерями ксилолов 1.8%. По сравнению с MHAI, для аналогичной конверсии этилбензола потери ксилола в процессе XyMax ниже, а конверсия неароматических соединений выше.

В процессах, проводимых под давлением водорода, глубина превращения этилбензола почти в два раза выше, чем в процессах при атмосферном давлении. Кроме того, этилбензол под давлением водорода на бифункциональных катализаторах превращается в ксилолы, а на кислотных – в продукты деалкилирования и диспропорционирования. Поэтому при изомеризации на алюмосиликатном катализаторе этилбензол целесообразно выделять в качестве целевого продукта.

В настоящий момент отечественное производство *п*-ксилола, с использованием газофазной изомеризации под давлением водорода, реализовано на трех нефтеперерабатывающих заводах с использованием исключительно зарубежных технологий и катализаторов (табл. 8). В связи с этим разработка отечественных катализаторов газофазной изомеризации под давлением водорода является актуальной задачей для развития современной нефтехимической отрасли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор многочисленной литературы показал, что катализаторы изомеризации ксилолов должны обеспечивать преимущественное образование *п*-ксилола, а также предотвращать накопление этилбензола за счет его преобразования либо в ксилолы, либо в бензол и легкие углеводороды. Микропористая структура катализатора способствует протеканию мономолекулярной изомеризации ксилолов, а также инициирует деалкилирование этилбензола до бензола. В то же время малый размер пор зачастую ограничивает доступ молекул сырья к активным центрам катализатора и отрицательно сказывается на степени превращения. Повысить доступность активных центров можно за счет применения мезопористых катализаторов, в которых ксилолы, напротив, подвергаются бимолекулярной изомеризации, предполагающей возникновение крупных интермедиатов. Наиболее перспективным подходом считается объединение свойств микро- и мезопористых материалов и создание так называемых иерархических носителей, обеспечивающих одновременно высокие значения конверсии сырья и высокую селективность по бензолу и пара-ксилолу за счет протекания обоих маршрутов изомеризации. Помимо структуры носителя, необходимо учитывать соотношение активных кислотных центров, природа и сила которых также оказывают влияние на механизм изомеризации.

Наиболее перспективными методами повышения эффективности катализатора являются:

– деалюминирование–десилилирование с помощью щелочной/кислотной обработки, обеспечивающих формирование мезопор и повышение кислотности катализатора;

– создание иерархических материалов с контролируемой системой микро-/мезопор за счет объединения материалов с разными размерами пор, что позволяет контролировать кислотность и направлять реакцию изомеризации;

– введение в носитель благородных (Pt, Pd) и неблагородных (Fe, Zn) металлов, оптимизирующих кислотные характеристики, снижающих скорость дезактивации катализатора;

– силилирование внешней поверхности цеолита оксидом кремния (SiO_2), позволяющее снизить реакционную способность поверхностных активных центров.

Промышленное производство *п*-ксилола в данный момент реализовано на трёх российских НПЗ с применением зарубежных технологий Isomar и Octafining.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Демихова Наталия Руслановна, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0492-4094

Рубцова Мария Игоревна, инженер, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3048-8495

Глотов Александр Павлович, к.х.н., зав. лаб., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2877-0395

Винокуров Владимир Арнольдович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0570-6577

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00711).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Robert P.D., Meyers A.* Handbook of Petroleum Refining Processes, 4th ed. New York: McGraw-Hill Education, 2016. P. 894.
2. *Alario F., Guisnet M.* Para-xylene manufacturing: catalytic reactions and processes. In “Zeolites for Cleaner Technologies”. London: Imperial College Press, 2002. P. 189–207.
3. *Guillon E., Lacombe S., Sozinho T., Magnoux P., Gnep S., Moreau P., Guisnet M.* How to improve the selectivity of zeolitic catalysts in C8 aromatic cut isomerization // Oil & Gas Science and Technology-Revue de l’IFP. 2009. V. 64. № 6. P. 731–744. https://doi.org/10.2516/ogst/2009030
4. *Karakhanov E., Maximov A., Zolotukhina A., Vinokurov V., Ivanov E., Glotov A.* Manganese and Cobalt doped hierarchical mesoporous halloysite-based catalysts for selective oxidation of *p*-xylene to terephthalic acid // Catalysts. 2020. V. 10. № 1. P. 7–22. https://doi.org/10.3390/catal10010007
5. *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 // Bulletin of the Chem.

Soc. of Japan. 2019. V. 92. № 1. P. 61–69. https://doi.org/10.1246/bcsj.2018020

6. *Naranov E., Dement'ev K., Gerzeliev I., Kolesnichenko N., Roldugina E., Maksimov A.* The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: contribution from domestic technologies // Petrol. Chemistry, 2019. V. 59. № 3. P. 247–261. https://doi.org/10.1134/S096554411903010
7. *Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y.* Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // Chem. Soc. Reviews. 2021. V. 50. P. 9240–9277. https://doi.org/10.1039/d1cs00502b
8. *Gonçalves J.C., Rodrigues A.E.* Industrial xylene/ethylbenzene isomerization unit using a radial-flow reactor and EUO-type zeolite // Chem. Engineering & Technology. 2013. V. 36. № 10. P. 1658–1664. https://doi.org/10.1002/ceat.201300181
9. *Jajko G., Tarach K., Góra-Marek K., Kozyra P., Piskorz W.* Toward the mechanism of *o*-xylene isomerization in selected zeolites of different Si/Al ratios and channel sizes–experiment corroborated by periodic DFT + D simulations // J. of Physic. Chemistry C. 2021. V. 125. № 19. P. 10334–10348. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01307
10. *Qu G.* Opportunities and developments in *para*-xylene production. 2014. China PX Development Forum, UOP: Beijing, China (2014). P. 275
11. *Farshadi M., Falamaki C.* Ethylbenzene disproportionation and *p*-xylene selectivity enhancement in xylene isomerization using high crystallinity desilicated H-ZSM-5 // Chinese J. of Chem. Engineering, 2018. V. 26. № 1. P. 116–126. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.03.023
12. *Wittcoff H.A., Reuben B.G., Plotkin J.S.* Industrial organic chemicals. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. 848 p.
13. *Wei W.* Advance in and development of aromatics production technologies for an aromatics complex // Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2015. V. 31. № 2. P. 275–281. https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8719.2015.02.008
14. Приказ Министерства энергетики РФ от 28 декабря 2017 г. № 1243 «О внесении изменений в приказ Минэнерго России от 01.03.2012 № 79» Available from: https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71763574/.
15. *Franck H.G., Stadelhofer J.W.* Industrial aromatic chemistry: raw materials· processes· products. New York: Springer Science & Business Media, 2012. P. 99–130.
16. *Alario F., Barraque M., Marcilly C.* Genie des Procedes. Paris: Techniques de Tlngenieur, 1996. P. 189.
17. *John H., Neubauer H., Birke P.* Zeolite containing catalysts for the conversion of C8-aromatics fractions // Catalysis today, 1999. V. 49. № 1–3. P. 211–220. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00426-X
18. *Balasamy R., Odedairo T., Al-Khattaf S.* Unique catalytic performance of mesoporous molecular sieves containing zeolite units in transformation of *m*-xylene // Applied Catalysis A: General. 2011. V. 409. № 1. P. 223–233. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.007
19. *Al-Shammari A., Akhtar M.N., Odedairo T., Tukur N.M., Al-Khattaf S.* Kinetic studies of xylene transformation reactions over ZSM-5 zeolite // Arabian J. for Science and Engineering. 2014. V. 39. № 5. P. 3423–3440
20. *Suslick K.S.* Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. New York : John Wiley & Sons, 2000. P. 635
21. *Shi Q., Gonçalves J.C., Ferreira A.F., Plaza M.G., Rodrigues A.E.* Xylene isomerization side reactions over Beta zeolite: Disproportionation and transalkylation of C8 aromatics and toluene // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 562. P. 198–205. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.06.011
22. *Morin S., Ayrault P., El Mouahid S., Gnep N., Guisnet M.* Particular selectivity of *m*-xylene isomerization over MCM-41 mesoporous aluminosilicates // Applied Catalysis A: General. 1997. V. 159. № 2. P. 317–331. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00057-4
23. *Almulla F.M., Ali S.A., Aldossary M.R., Alnaimi E.I., bin Jumah A., Garforth A.A.* Transalkylation of 1,2,4-trimethylbenzene with toluene over large pore zeolites: role of pore structure and acidity // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 608. P. 117886–117897. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117886
24. *Li Y., Wang H., Dong M., Li J., Qin Z., Wang J., Fan W.* Effect of zeolite pore structure on the diffusion and catalytic behaviors in the transalkylation of toluene with 1,2,4-trimethylbenzene // RSC Advances. 2015. V. 5. № 81. P. 66301–66310. https://doi.org/10.1039/C5RA09236A
25. *Cha S.H., Hong S.B.* Reaction intermediates and mechanism of the zeolite-catalyzed transalkylation of 1,2,4-trimethylbenzene with toluene // J. of Catalysis. 2018. V. 357. P. 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.015
26. *Guisnet M., Gnep N. Morin S.* Mechanisms of xylene isomerization over acidic solid catalysts // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 35. P. 47–59. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00207-3
27. *Glotov A., Demikhova N., Rubtsova M., Melnikov D., Tsaplin D., Gushchin P., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E., Vinokurov V.* Bizeolite Pt/ZSM-5: ZSM-12/Al_2O_3 catalyst for hydroisomerization of C-8 fraction with various ethylbenzene content // Catalysis today. 2021. V. 378. № 1. P. 83–95. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.02.008

28. *Toch K., Thybaut J., Vandegehuchte B., Narasimhan C., Domokos L., Marin G.* A single-event microkinetic model for "ethylbenzene dealkylation/xylene isomerization" on Pt/H-ZSM-5 zeolite catalyst // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 425. P. 130–144. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.011
29. *Farahani S.H., Falamaki C., Alavi S.M.* Kinetic modeling of the ethylbenzene/xylene isomerization reaction over HZSM-5 zeolites revisited // Int. J. of Chem. Kinetics. 2020. V. 52. № 6. P. 368–377. https://doi.org/10.1002/kin.21356
30. *Hsu Y., Lee T., Hu H.* Isomerization of ethylbenzene and *m*-xylene on zeolites // Industrial & engineering chemistry research. 1988. V. 27. № 6. P. 942–947. https://doi.org/10.1021/ie00078a008
31. *Karge H., Ladebeck J., Sarbak Z., Hatada K.* Conversion of alkylbenzenes over zeolite catalysts. I. Dealkylation and disproportionation of ethylbenzene over mordenites // Zeolites. 1982. V. 2. № 2. P. 94–102. https://doi.org/10.1016/S0144-2449(82)80008-0
32. *Moreau F., Moreau P., Gnep N.-S., Magnoux P., Lacombe S., Guisnet M.* Ethylbenzene isomerization over bifunctional platinum alumina–EUO catalysts: Location of the active sites // Microporous and Mesoporous Materials. 2006. V. 90. № 1–3. P. 327–338. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.08.032
33. *Glotov A., Roldugina E., Artemova M., Smirnova E., Demikhova N., Stytsenko V., Egazar'yants S., Maksimov A., Vinokurov V.* Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // Russ. J. of Appl. Chemistry. 2018. V. 91. № 8. P. 1353–1362. https://doi.org/10.1134/S1070427218080141
34. *Guisnet M.* "Ideal" bifunctional catalysis over Pt-acid zeolites // Catalysis today. 2013. V. 218. P. 123–134. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.028
35. *Cannella W.J.* Xylenes and ethylbenzene. In "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology". New York: John Wiley & Sons, 2000. P. 141–149.
36. *Marcilly C.* Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry. Ed. Technip, 2006. 423 p.
37. *Marcilly C.R.* Where and how shape selectivity of molecular sieves operates in refining and petrochemistry catalytic processes // Topics in Catalysis. 2000. V. 13. № 4. P. 357–366. https://doi.org/10.1023/A:1009007021975
38. *Weitkamp J., Raichle A., Traa Y., Rupp M., Fuder F.* Direct conversion of aromatics into a synthetic steamcracker feed using bifunctional zeolite catalysts // Chem. Communications. 2000. V. 13. P. 1133–1134. https://doi.org/10.1039/B003422N
39. *Groen J.C., Peffer L.A.A., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J.* Mechanism of hierarchical porosity development in MFI zeolites by desilication: The role of aluminium as a pore-directing agent // Chemistry – A European J. 2005. V. 11. № 17. P. 4983–4994. https://doi.org/10.1002/chem.200500045
40. *Martens J., Perez-Pariente J., Sastre E., Corma A., Jacobs P.* Isomerization and disproportionation of *m*-xylene: selectivities induced by the void structure of the zeolite framework // Applied catalysis, 1988. V. 45. № 1. P. 85–101. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82395-7
41. *Sastre G., Raj N., Catlow C.R.A., Roque-Malherbe R., Corma A.* Selective diffusion of C8 aromatics in a 10 and 12 MR zeolite. A molecular dynamics study // J. of Physic. Chemistry B. 1998. V. 102. № 17. P. 3198–3209. https://doi.org/10.1021/jp980053r
42. *Byun Y., Jo D., Shin D.N., Hong S.B.* Theoretical investigation of the isomerization and disproportionation of m-xylene over medium-pore zeolites with different framework topologies // ACS Catalysis. 2014. V. 4. № 6. P. 1764–1776. https://doi.org/10.1021/cs500186y
43. *Corma A., Costa-Vaya V., Díaz-Cabañas M. Llopis F.* Influence of pore-volume topology of zeolite ITQ-7 in alkylation and isomerization of aromatic compounds // J. of Catalysis. 2002. V. 207. № 1. P. 46–56. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3507
44. *Gonçalves J.C., Ferreira A.F., Rodrigues A.E.* Minimum cross diameter for C6–C10 aromatic compounds // Chem. Engineering & Technology. 2019. V. 42. № 5. P. 1169–1173. https://doi.org/10.1002/ceat.201800406
45. *Gołąbek K., Tarach K.A., Góra-Marek K.* Standard and rapid scan infrared spectroscopic studies of o-xylene transformations in terms of pore arrangement of 10-ring zeolites-2D COS analysis // Dalton Transactions. 2017. V. 46. № 30. P. 9934–9950. https://doi.org/10.1039/C7DT00644F
46. *Yuan W., Lin Y.S., Yang W.* Molecular sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers // J. of the Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 15. P. 4776–4777. https://doi.org/10.1021/ja031653t
47. *Gołąbek K., Tarach K.A., Góra-Marek K.* Xylenes transformation over zeolites ZSM-5 ruled by acidic properties // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 192. P. 361–367. https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.028
48. *Nguyen, Q.P., Nguyen K.T., Nguyen T.A., Tetsuo F.* Overcome the equilibrium limitation in *para*-xylene production by using reactive distillation method // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. V. 778. № 1. P. 012047–012064. https://doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012047
49. *Min H.-K., Cha S.H., Hong S.B.* Mechanistic insights into the zeolite-catalyzed isomerization and disproportionation of *m*-xylene // ACS Catalysis. 2012. V. 2. № 6. P. 971–981. https://doi.org/10.1021/cs300127w

50. *Tukur N.M., Al-Khattaf S.* Comparison studies of xylene isomerization and disproportionation reactions between SSZ-33, TNU-9, mordenite and ZSM-5 zeolite catalysts // Chem. Engineering J. 2011. V. 166. № 1. P. 348–357. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.004
51. *Llopis F.J., Sastre G., Corma A.* Isomerization and disproportionation of *m*-xylene in a zeolite with 9-and 10-membered ring pores: Molecular dynamics and catalytic studies // J. of Catalysis. 2006. V. 242. № 1. P. 195–206. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.034
52. *Olson D.*, *Haag W.* Structure-Selectivity Relationship in Xylene Isomerization and Selective Toluene Disproportionation // ACS Symp. Series. 1984. V. 248. P. 275. https://doi.org/10.1021/bk-1984-0248.ch014
53. *Glotov A., Artemova M., Demikhova N., Smirnova E., Ivanov E., Gushchin P., Egazar'yants S., Vinokurov V.* A study of platinum catalysts based on ordered Al–MCM-41 aluminosilicate and natural halloysite nanotubes in xylene isomerization // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 11. P. 1226–1234. https://doi.org/10.1134/S0965544119110033
54. *Serrano D.P., García R.A., Vicente G., Linares M., Procházková D., Čejka J.* Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units // J. of Catalysis. 2011. V. 279. № 2. P. 366–380. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.02.007
55. *Glotov A., Vutolkina A., Artemova M., Demikhova N., Smirnova E., Roldugina E., Stavitskaya A., Ivanov E., Egazar'yants S., Vinokurov V.* Micro-mesoporous MCM-41/ZSM-5 supported Pt and Pd catalysts for hydroisomerization of C-8 aromatic fraction // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 603. № 1. P. 117764–117777. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117764
56. *Bauer F., Bilz E., Freyer A.* C-14 studies in xylene isomerization on modified HZSM-5 // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 289. № 1. P. 2–9. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.008
57. *Zheng S., Jentys A., Lercher J.A.* Xylene isomerization with surface-modified HZSM-5 zeolite catalysts: An in situ IR study // J. of Catalysis. 2006. V. 241. № 2. P. 304–311. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.026
58. *Al-Khattaf S., Ali S.A., Aitani A.M., Žilková N., Kubička D., Čejka J.* Recent advances in reactions of alkylbenzenes over novel zeolites: the effects of zeolite structure and morphology // Catalysis Rev. 2014. V. 56. № 4. P. 333–402. https://doi.org/10.1080/01614940.2014.946846
59. *Chaida-Chenni F.Z., Belhadj F., Grande Casas M.S., Márquez-Álvarez C., Hamacha R., Bengueddach A., Pérez-Pariente J.* Synthesis of mesoporous-zeolite materials using Beta zeolite nanoparticles as precursors and their catalytic performance in *m*-xylene isomerization and disproportionation // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 568. P. 148–156. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.005
60. *Pérez-Ramírez J., Christensen C.H., Egeblad K., Christensen C.H., Groen J.C.* Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 11. P. 2530–2542. https://doi.org/ 10.1039/B809030K
61. *Roldugina E., Glotov A., Isakov A., Maksimov A., Vinokurov V., Karakhanov E.* Ruthenium catalysts on ZSM-5/MCM-41 micro-mesoporous support for hydrodeoxygenation of guaiacol in the presence of water // Russ. J. of Appl. Chemistry, 2019. V. 92. № 8. P. 1170–1178. https://doi.org/10.1134/S1070427219080172
62. *Naranov E., Golubev O., Guseva A., Nikulshin P., Maksimov A., Karakhanov E.* Hydrotreating of middle-distillate fraction on sulfide catalysts containing crystalline porous aluminosilicates // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 12. P. 1151–1155. https://doi.org/10.1134/S0965544117060226
63. *Liu Y., Zhou X., Pang X., Jin Y., Meng X., Zheng X., Gao X., Xiao F.S.* Improved *para*-xylene selectivity in meta-xylene isomerization over ZSM-5 crystals with relatively long *b*-axis length // ChemCatChem. 2013. V. 5. № 6. P. 1517–1523. https://doi.org/10.1002/cctc.201200691
64. *Zhou J., Liu Z., Li L., Wang Y., Gao H., Yang W., Xie Z., Tang Y.* Hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with increased external surface acid sites and high catalytic performance in *o*-xylene isomerization // Chinese J. of Catalysis. 2013. V. 34. № 7. P. 1429–1433. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60602-0
65. *Lv J., Hua Z., Zhou J., Liu Z., Guo H., Shi H.* Surface-passivated hierarchically structured ZSM5 zeolites: High-performance shape-selective catalysts for *para*-xylene production // ChemCatChem, 2018. V. 10. № 10. P. 2278–2284. https://doi.org/10.1002/cctc.201800044
66. *Hao H., Chang Y., Yu W., Lou L.-L., Liu S.* Hierarchical porous MCM-68 zeolites: synthesis, characterization and catalytic performance in *m*-xylene isomerizatio // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 263. P. 135–141. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.009
67. *Sun H., Peng P., Wang Y., Li C., Subhan F., Bai P., Xing W., Zhang Z., Liu Z., Yan Z.* Preparation, scale-up and application of meso-ZSM-5 zeolite by sequential desilication–dealumination // J. of Porous Materials. 2017. V. 24. № 6. P. 1513–1525. https://doi.org/10.1007/s10934-017-0391-4
68. *Fernandez C., Stan I., Gilson J.P., Thomas K., Vicente A., Bonilla A., Pérez-Ramírez J.* Hierarchical ZSM-5 zeolites in shape-selective xylene isomerization: role of mesoporosity and acid site speciation // Chemistry – A European J. 2010. V. 16. № 21. P. 6224–6233. https://doi.org/10.1002/chem.200903426

69. *Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Vatsouro I.M., Maximov A.L.* The mechanism of promoter-induced zeolite nanosheet crystallization under hydrothermal and microwave irradiation conditions // Inorganic Chemistry Frontiers. 2020. V. 7. № 6. P. 1400–1410. https://doi.org/10.1039/d0qi00012d
70. *Guisnet M., Pinard L.* Characterization of acid-base catalysts through model reactions // Catalysis Reviews. 2018. V. 60. № 3. P. 337–436. https://doi.org/10.1080/01614940.2018.144668
71. *Vinek H., Lercher J.A.* Production and reactions of xylenes over H-ZSM5 // J. of Molecular Catalysis. 1991. V. 64. № 1. P. 23–39. https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)85125-L
72. *Šponer J. E., Šponer J., Čejka J.* Ab initio quantum chemical study on the zeolite catalyzed transformations of para-xylene //Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2001. V. 540. № 1–3. P. 145–152. https://doi.org/10.1016/S0166-1280(00)00732-6
73. *Jones C.W., Zones S.I., Davis M.E. m*-Xylene reactions over zeolites with unidimensional pore systems // Applied Catalysis A: General, 1999. V. 181. № 2. P. 289–303. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00401-3
74. *Corma A., Fornes V., Navarro M., Perezpariente J.* Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates // J. of Catalysis. 1994. V. 148. № 2. P. 569–574. https://doi.org/10.1006/jcat.1994.1243
75. *Rasouli M., Atashi H., Mohebbi-Kalhori D., Yaghobi N.* Bifunctional Pt/Fe-ZSM-5 catalyst for xylene isomerization // J. of the Taiwan Institute of Chem. Engineers. 2017. V. 78. P. 438–446. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.05.018
76. *Rasouli M., Yaghobi N.* Synthesis and characterization of platinum impregnated Zn-ZSM5 nanocatalysts for xylene isomerization reactions // Catalysis Letters. 2018. V. 148. № 8. P. 2325–2336. https://doi.org/10.1007/s10562-018-2439-8
77. *Inagaki S., Sato K., Hayashi S., Tatami J., Kubota Y., Wakihara T.* Mechanochemical Approach for Selective Deactivation of External Surface Acidity of ZSM-5 Zeolite Catalyst // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. № 8. P. 4488–4493. https://doi.org/10.1021/am507982n
78. *Bauer F., Chen W.-H., Zhao Q., Freyer A., Liu S.-B.* Improvement of coke-induced selectivation of H-ZSM-5 during xylene isomerization // Microporous and Mesoporous Materials. 2001. V. 47. P. 67–77. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00318-3
79. *Tsai T.-C., Wang I., Huang C.-K., Liu S.-D.* Study on ethylbenzene and xylene conversion over modified ZSM-5 // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 321. № 2. P. 125–134. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.041
80. *Vinogradov N., Rubtsova M., Glotov A., Tochilin N., Vinokurov V., Pimerzin A.* Hydroconversion of n-hexadecane on zeolite-containing sulfide-based catalysts: Influence of nitrogen impurity in the feedstock on the hydroisomerization selectivity // Petrol. Chemistry. 2021, V. 61. P. 739–747. https://doi.org/10.1134/S0965544121070057
81. *Pimerzin A., Savinov A., Vutolkina A., Makova A., Glotov A., Vinokurov V.* Transition metal sulfides-and noble metal-based catalysts for n-hexadecane hydroisomerization: a study of poisons tolerance // Catalysts, 2020. V. 10. № 6. P. 594–610. https://doi.org/10.3390/catal10060594
82. *Silva J.M., Ribeiro M.F., Ribeiro F.R.a., Benazzi E., Guisnet M.* Transformation of an ethylbenzene-*o*-xylene mixture on HMOR and Pt-HMOR catalysts. Comparison with ZSM-5 catalysts // Applied Catalysis A: General. 1995. V. 125. № 1. P. 15–27. https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)00259-2
83. *Rane S.J., Satyanarayana C., Chakrabarty D.* Shape selective catalysis by ZSM-35 zeolites: Disproportionation of ethylbenzene and isomerization of *m*-xylene // Applied catalysis. 1991. V. 69. № 1. P. 177–186. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83300-X
84. *Hu C., Li J., Jia W., Liu M., Hao Z., Zhu Z.* Influence of metallic modification on ethylbenzene dealkylation over ZSM-5 zeolites // Chinese Journal of Chemistry. 2015. V. 33. № 2. P. 247–252. https://doi.org/10.1002/cjoc.201400677
85. *Huang S., Zhang C., He H.* Complete oxidation of *o*-xylene over Pd/Al_2O_3 catalyst at low temperature // Catalysis today. 2008. V. 139. № 1. P. 15–23. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.020
86. *Meyers R.A.* Handbook of petroleum refining processes. New York: McGraw-Hill Education, 2016. P. 698
87. *Qian S.* New Processes and Adsorbents for *p*-Xylene production // Dissert. presented to Faculdade de Engenharia da Universidade do Portofor the degree of PhD in Chemical and Biological Engineering. 2019. 264 p.
88. *Silva J.C.G.* Hybrid Separations and adsorption/reaction processes: the case of isomerization/separation of xylenes. In PhD dissertation. Porto: Editor. 2015. P. 204.
89. *Arpe H.J., Hawkins S.* Industrial Organic Chemistry. New York: Wiley. 2010. 207 p.
90. *Shi Q., Gonçalves J.C., Ferreira A.F.P., Rodrigues A.E.* A Review of Advances in Production and Separation of Xylene Isomers // Chem. Engineering and Processing – Process Intensification. 2021. V. 169. P. 108603–108614. https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108603
91. *Silady P.J.* UOP Isomar Process. Handbook of Petroleum Refining Processes. 2004. P. 3246.
92. *Ohayon D., Le Van Mao R., Ciaravino D., Hazel H.,*

Cochennec A., Rolland N. Methods for pore size engineering in ZSM-5 zeolite // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 217. № 1–2. P. 241–251. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00611-1

93. *Хавкин В.А., Капустин В.М.*, Комбинирование процессов переработки нефти // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2015. V. 8. № 1. P. 9–13
94. *Kulprathipanja S., Rekoske J.E., Wei D., Slone R.V., Pham T., Liu C.* Modern petrochemical technology: methods, manufacturing and applications. John Wiley & Sons, 2021. 269 p.
95. *Deshayes A.L., Miró E.E., Horowitz G.I.* Xylene isomerization in a membrane reactor: Part II. Simulation of an industrial reactor // Chem. Engineering J. 2006. V. 122. № 3. P. 149–157. https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.06.010
96. *Wantanachaisaeng P., O'Neil K.* Capturing opportunities for *para*-xylene production. UOP LLC, Des Plaines, IL, USA, 2007. 16 p
97. *Santos K., Neto A.D., Moura M., Dantas T.C.* Separation of xylene isomers through adsorption on microporous materials: a review // Brazilian J. of Petroleum and gas. 2011. V. 5. № 4. P. 103–115. https://doi.org/10.5419/bjpg2011-0024
98. *Gilson J.-P., Guisne*t *M.* Zeolites for cleaner technologies // Singapore: World Scientific, 2002. 176 p.
99. *Mohr G.* XyMax (sm): ExxonMobil's State-of-the-art Xylenes Isomerization Technology. USA:American Institute of Chemical Engineers, 2002. P. 103.
100. *Официальный сайт ПАО Сибур Холдинг.* В 2018 г. «ПОЛИЭФ» выпустил рекордный объем ПЭТ. Available from: https://www.sibur.ru/polief/press-center/news/v-2018-godu-polief-vypustil-rekordnyy-obem-pet/.
101. *Распоряжение Правительства Российской Федерации от 28 февраля 2019 г. № 348-р* «Об утверждении плана мероприятий (дорожной карты) по развитию нефтегазохимического комплекса в РФ до 2025 г.» (вместе с «Планом мероприятий («дорожной картой) по развитию нефтегазохимического комплекса в РФ на период до 2025 г.»). Available from: http://static.government.ru/media/files/6JYMjf310u2AR6d9uK3ALBRA0z-BxLc35.pdf.
102. *Информационное агентство «Девон»* Available from: http://iadevon.ru/news/chemistry/% c2%abufaneftehim%c2%bb_v_poltora_raza_uvelichit_proizvodstvo_paraksilola-4390/.
103. *Мустафина Э.М.* Становление и развитие основных нефтехимических производств АО «Уфанефтехим», Уфа: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т, 2006.
104. *АО "Газпромнефть-Омский НПЗ"*. [cited дата обращения 10.08.2021; Available from: https://pronpz.ru/neftepererabatyvayushchie-zavody/onpz.html.
105. *Кубатова Е.Ю.* Комплекс по производству ароматических углеводородов. Б.О.С. ОПЭК, 2013: Омск. 40 с.
106. *Xylene Isomerization*. Available from: https://nefthim.com/manual/xylene-isomerization/.

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 760–775

УДК 665.6/.7 + 544.478

ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ МОТОРНЫХ МАСЕЛ (ОБЗОР)

© 2021 г. С. И. Сулима[1,*], В. Г. Бакун[1], Н. С. Чистякова[1], М. В. Ларина[1], Р. Е. Яковенко[1], А. П. Савостьянов[1]

[1] Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Ростовской обл., 346428 Россия
[*]E-mail: s_sulima@mail.ru

Поступила в редакцию 2 декабря 2020 г.
После доработки 9 июля 2021 г.
Принята к публикации 10 сентября 2021 г.

Представлен обзор современных промышленных и конкурентных экспериментальных подходов к технологиям «газ-жидкость (gas-to-liquid, GTL)» и «полиальфаолефиное масло, ПАОМ» синтетических базовых масел. Рассмотрены ключевые аспекты получения экологически безопасных изопарафиновых и полиальфаолефиновых базовых масел: исходное сырье, процессы, катализаторы. На основе анализа научных и технологических разработок показаны актуальные направления развития технологии синтетических базовых масел, включая создание новых типов высокопроизводительных гомогенных и гетерогенных катализаторов; а также перспективность процесса Фишера–Тропша и GTL-технологии в целом для производства изопарафиновых масел (в том числе с улучшенными низкотемпературными свойствами) и получения компонентов полиальфаолефиновых синтетических масел.

Ключевые слова: синтетические базовые масла, изопарафиновые и полиальфаолефиновые масла, технология, катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242121060022

Необходимость обеспечения надежной эксплуатации машин и механизмов, развития существующей и создания новой техники, использующей механическую энергию, актуализирует разработку научно-практических основ конкурентных технологий получения высококачественных синтетических базовых масел. В условиях современной экономики использование синтетических масел, потребность в которых с каждым годом растет [1, 2], во многом обусловлено: постоянным ужесточением эксплуатационных требований к основам смазочных масел; стремлением ограничить рост потребления масел путем улучшения их характеристик [3]; повышением экологических требований к нефтепродуктам; необходимостью эксплуатации специальной техники в северных и арктических климатических условиях территории Российской Федерации.

Основой для получения минеральных базовых масел в отечественной и зарубежной практике преимущественно являются каталитические процессы гидрогенизации [4]. Синтетические полиолефиновые моторные масла по разным промышленным технологиям производят, например, такие компании, как «Ineos Oligomers», «Exxon Mobil Chemical», «Chevron Phillips Chemical», ООО «Татнефть-НКНХ-Ойл» и др. [2]. В качестве перспективного способа получения различных ненефтяных продуктов, в том числе синтетических масел, в последнее время все чаще рассматривается комплекс GTL-технологий. Масла этого типа, в сравнении с продуктами нефтепереработки, не содержат канцерогенных веществ, сернистых и азотистых соединений, ароматических углеводородов и оказывают минимальное экотоксическое воздействие на окружающую среду [5].

Ключевым процессом GTL-технологий, как известно [6–9], является синтез углеводородов по методу Фишера–Тропша (ФТ) с использованием катализаторов на основе железа и кобальта [10]. В настоящее время наблюдается значительный интерес к синтезу, увеличению доли в составе и при переработке нетопливных продуктов процесса, рассматриваемых как компоненты или сырье для получения базовых масел, включая изопарафиновые и полиальфаолефиновые масла, в том числе таких весьма дорогостоящих, в сравнении с другими продуктами синтеза, как высококачественные α-олефины [11]. Последние могут быть получены при переработке фракции C_5–C_8 и увеличении длины углеводородной цепи олефинов путем метатезиса с участием низших β-олефинов [12, 13].

В целом, технологии GTL пока не приобрели широкого распространения и, ввиду необходимости значительных инвестиционных вложений имеют коммерческие перспективы только в странах с низкой ценой на природный газ. Мировой лидер переработки природного газа в синтетические углеводороды – компания «Shell» – на своих заводах в Катаре (Pearl GTL) и в Малайзии (Shell MDS) в процессе синтеза ФТ на кобальтовых катализаторах при давлении до 4.0 МПа, наряду с получением моторных топлив [14, 15], единственная осуществляет производство масел GTL гидрокрекингом высокомолекулярных углеводородов. По данным на 2018 г., мощность предприятий компании по выпуску базовых масел составила соответственно 28000 и 1150 баррелей в сутки [16].

В то же время, по всему миру рассматривается целый ряд проектов GTL, находящихся в стадии разработки [17–19]. Технологически и экономически перспективным вариантом производства углеводородов, в том числе высококачественных базовых масел, являются комплексы GTL, включающие стадию гидроизомеризационной депарафинизации. Высокий уровень затрат на производство изопарафинов стимулирует исследования по повышению конкурентоспособности процесса и поиску технологических схем с высокой энергоэффективностью и сокращением выбросов диоксида углерода [20, 21]. Как современная альтернатива классическому синтезу ФТ, все чаще рассматриваются технологии одностадийного производства топливных продуктов и компонентов базовых масел в присутствии гибридных катализаторов [22–25].

Оценка структуры сложившегося мирового и отечественного рынков моторных масел, современного состояния производства базовых масел в России, направлений научных исследований, в том числе для синтеза базовых синтетических основ моторных масел, обобщена в работах [2, 17]. В сегменте синтетических базовых масел на мировом рынке нефтепродуктов на долю изопарафиновых и полиальфаолефиновых масел (ПАОМ) сегодня приходится в среднем по 35% объема производства [2]. Производство моторных масел в России растет, значительно превышает импорт и, поскольку объем ввозимой эффективной и экономичной продукции на рынке стабильно увеличивается, вместе с импортом превосходит их потребление. При этом более 95% производимых базовых масел имеют невысокие потребительские свойства [1], в то время как качественные синтетические масла, например полиальфаолефиновые масла, ввиду высокой стоимости не находят широкого применения. Можно ожидать, что появление на рынке значительных объемов синтетических масел, полученных в рамках GTL-технологии, будет способствовать стабилизации рыночной ситуации и снижению цен на эти масла [11]. Проблема создания такого отечественного производства базовых масел, имеющиеся возможности и технологические аспекты его практической реализации с учетом современного зарубежного опыта рассматривались в последнее время, например, авторами [17, 26].

Конкретный выбор марки базового масла и дополнительных компонентов (масла могут включать добавки и до 15% присадок различного назначения) связан с функциональными свойствами масла и экономической эффективностью его применения. В настоящее время наблюдается переход потребления на масла с более низкой вязкостью, которые уменьшают трение двигателя и обеспечивают экономию топлива [27, 28]. Снижение летучести масел ведет к ограничению расхода масел и выбросов их в атмосферу в результате испарения. Использование более стабильных масел с повышенным интервалом между сливами в значительной мере помогает решать проблемы снижения уровня их потребления и уменьшения количества накапливаемых отходов отработанных масел.

В дополнение следует отметить, что на российском рынке сформирована постоянно растущая

потребность в экологически безопасных высококачественных смазочных маслах с улучшенными низкотемпературными свойствами для применения в Арктике, районах Крайнего Севера и на Дальнем Востоке. В жестких условиях эксплуатации в этих регионах современные синтетические масла гарантировано могли бы решить проблему как замены традиционных минеральных масел, так и производства базовых компонентов для получения низкозастывающих сортов смазочных масел.

Цель настоящего обзора – систематизация актуальных сведений о современных аспектах технологии получения синтетических базовых масел (изопарафиновых и полиальфаолефиновых), используемом сырье, основных процессах, разрабатываемых катализаторах, перспективах применения GTL-технологий.

ИЗОПАРАФИНОВЫЕ МАСЛА

Базовые масла, входящие в интенсивно развивающиеся в последнее время группы базовых масел III и IV, являются синтетическими и большей частью представлены маслами на основе изопарафинов и полиальфаолефинов. Масла GTL-технологии, в отличие от современных минеральных масел группы III, которые в результате изодепарафинизации характеризуются улучшенной молекулярной структурой, наличием нафтеновых и алкилароматических углеводородов и изопарафинов, полученных изомеризацией нормальных парафинов, являются продуктами изомеризации линейных парафинов синтеза ФТ. Масла не содержат нафтенов, азотистых, сернистых и полиароматических соединений [5], что по свойствам делает их аналогами синтетических масел группы IV, которые представляют собой ПАО (высокоразветвленные изопарафины с фиксированной структурой, имеющие очень низкую температуру потери текучести) [29].

В качестве сырья для производства синтетических изопарафиновых масел используют многие виды углеродсодержащих материалов. Основные из них – различные углеводородные газы [30], уголь (способ прямого ожижения угля для получения базовых масел [31]), биомасса [32–34]. Ведутся исследования по вовлечению в переработку тяжелых нефтяных остатков [35], органических отходов [36] и др. Некоторые из видов углеродсодержащего сырья имеют значительные и постоянно возобновляемые объемы, например попутные нефтяные газы, близкие по составу природному газу [22, 37, 38], и лигнин, газификация которого дает синтез-газ, пригодный для получения компонентов синтетических базовых масел [39].

При производстве синтетических масел путем изомеризации для переработки в большинстве случаев используют твердые парафины (смесь углеводородов, в основном из парафинов C_{16+} по преимуществу неразветвленного строения), включая так называемые биопарафины (главным образом изопарафины). Востребованы продукты переработки природных триглицеридов (непищевые растительные масла разного происхождения; «коричневый жир» сточных вод; жир, полученный при переработке белков; масла из водорослей и т.д.), лигноцеллюлозы и др. [40]. Биопарафины способны частично или полностью замещать синтетические парафины ФТ.

Возможно применение различных видов растительных масел. Благодаря высокой биоразлагаемости, диэлектрическим свойствам и хорошей термической стабильности, они рассматриваются в качестве альтернативы традиционным изоляционным маслам на нефтяной основе (например, трансформаторным для оборудования энергосистем). Синтетическое масло получают в результате гидроизомеризации при превращении насыщенных и ненасыщенных жирных кислот с длинной цепью в разветвленные изомеры на бифункциональных катализаторах [41].

В качестве сырья, имеющего значительные и непрерывно накапливающиеся запасы, могут быть использованы отходы пластика. Для их превращения в базовое масло создана технология [42], позволяющая перерабатывать отходы пластика и их смеси с твердыми продуктами ФТ. Масляная фракция формируется в процессе пиролиза при атмосферном давлении, а в результате гидроизомеризации получают масло с индексом вязкости в диапазоне 150–160 и низкой температурой потери текучести (от –13 до –37°C). Как показано в работе [7], качественные смазочные масла можно получать путем пиролиза и таких широко распространенных отработанных полимеров, как полиэтилен, с последующей гидроизомеризацией воскообразных продуктов процесса. Очевидно, что со време-

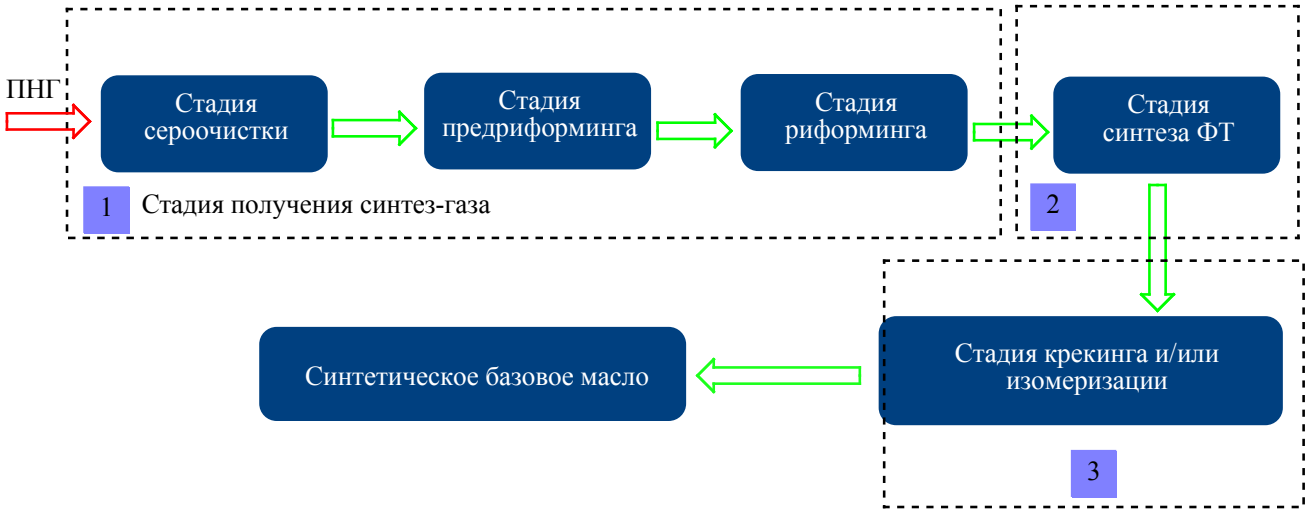


Рис. 1. Схема GTL-технологии при использовании попутных нефтяных газов [38].

нем такого рода технологии, характеризующиеся высокой себестоимостью синтетического масла, могут стать востребованным способом утилизации пластиковых отходов.

Тем не менее, в современных условиях, даже при появлении новых видов сырья и необходимости комплексного решения экологических проблем (утилизация попутных нефтяных газов, переработка биомассы, полимеров и т.д.), синтетические изопарафиновые масла получают преимущественно из природного газа по GTL-технологии [16]. Общая схема подобного технологического процесса, как показано на примере переработки попутного нефтяного газа (рис. 1), включает основные этапы [16, 43]: 1 – подготовка сырья (очистка, предриформинг); 2 – получение синтез-газа (риформинг метана); 3 – синтез ФТ (образование углеводородов, в том числе высокомолекулярных парафинов); 4 – гидроизомеризация/гидрокрекинг (получение компонентов топлив, синтетических базовых масел).

Регулирование состава продуктов синтеза ФТ, в том числе синтез высокомолекулярных парафинов, во многом достигается за счет применения селективных катализаторов и обеспечения оптимальных условий проведения процесса. В последние несколько лет ряд публикаций [44–48] был посвящен решению проблем получения на гетерогенных кобальтовых катализаторах востребованного вида сырья – длинноцепочечных углеводородов синтеза ФТ. Как было показано в [44], при использовании промотированного катализатора на силикагелевом носителе и проведении процесса под давлением 2 МПа (стационарный слой), содержание углеводородов линейного строения C_{19+} в продуктах синтеза может достигать порядка 45 мас. %, под давлением 6 МПа при температуре 225°C в циркуляционном режиме – превышать 50 мас. % [45]. Синтезированные парафиновые фракции могут быть переработаны в жидкое топливо (средние дистилляты) в процессе гидрокрекинга либо в изопарафиновые смазочные базовые масла высокого качества путем селективной гидроизомеризации [16].

Полученные синтетические масла GTL являются аналогами масел гидрокрекинга и гидроизомеризации нефтяных масляных погонов и парафинов [49] и также классифицируются как масла группы III (индекс вязкости выше 130). Свойства масел GTL близки к свойствам маловязких ПАОМ, за исключением температуры потери текучести, которая находится на уровне –15°C (процесс изомеризации ведет к улучшению низкотемпературных характеристик, но ухудшает вязкостные свойства масел).

В структуре молекул углеводородов изопарафиновых базовых масел, полученных изомеризацией/гидрокрекингом парафинов по ФТ, положение и длина ветвей молекулярных цепей определяются плотностью ветвления. Поэтому такие показатели, как среднее число разветвлений и среднее ко-

личество атомов углерода в цепи, могут являться основой для прогнозирования и характеристики вязкостных свойств масел (кинематическая вязкость, индекс вязкости) [50]. Даже однократное метильное разветвление линейных парафинов оказывает благоприятное влияние на свойства масел и ведет к снижению температуры потери текучести. Расположение метильной группы в середине парафиновой цепи вызывает максимальное снижение температуры потери текучести. Однако, в случае необходимости дальнейшего понижения температуры потери текучести, требуется более высокая степень изомеризации [17].

Катализаторы процессов переработки высокомолекулярных парафинов ФТ являются бифункциональными, сочетают функции гидрирования/дегидрирования и кислотную функцию, которая в случае селективной гидроизомеризации должна способствовать изомеризации длинноцепочечных парафинов нормального строения и минимизировать реакции крекинга [51]. В гидрокаталитических процессах GTL-технологии, согласно данным [52], на практике для процесса гидрокрекинга парафинов чаще всего используют катализаторы Pt(Pd) на основе аморфных или кристаллических алюмосиликатов и Ni(Co)–W(Mo) на Al_2O_3 или алюмосиликатных носителях, для процесса гидроизомеризации – Pt/цеолиты, сульфатированный ZrO_2 и $Pt/Al_2O_3/Cl$. При проведении экспериментальных исследований процессов гидроизомеризации парафинов используют цеолиты, мезопористые материалы, оксидные системы на основе молибдена, вольфрама и циркония и др. [53–56].

В работах последнего времени активно рассматриваются вопросы, связанные с изучением механизма процесса селективной гидроизомеризации, прежде всего на цеолитных катализаторах. Стабильный научный интерес к исследованию и использованию цеолитов в процессах гетерогенного катализа определяет высокая каталитическая активность цеолитов, пористая структура с развитой внутренней поверхностью и регулярной системой пор, повторяющейся в трехмерном и двумерном пространстве, способность к ионному обмену и др. [57–59]. В определенной ионообменной форме (например, H-форме) эти кристаллические алюмосиликаты по активности и селективности во многих реакциях оказываются значительно более эффективными катализаторами, чем аморфные алюмосиликаты [60, 61].

Топология структуры цеолитного материала, как установлено в [57], является ключевым фактором, определяющим селективность катализаторов в отношении гидроизомеризации. Отмечена высокая избирательность моноразмерных 10-ти кольцевых цеолитов в этом процессе. Сравнительные исследования образцов ZSM-48, ZBM-30, EU-2 и EU-11 и литературные данные показали основное влияние такого параметра структуры, как топология устья пор цеолита.

Использование для получения базовых масел цеолитов и катализаторов на основе их смесей, в том числе при грануляции со связующим, изучение особенностей кристаллического строения и пористой структуры катализаторов обеспечивают повышение эффективности процесса гидроизомеризации. Базовые масла с низкой температурой потери текучести были получены, например, в присутствии катализаторов с повышенным межрегенерационным пробегом на основе цеолитов ZSM-5, ZSM-11, обработанных растворами органических или неорганических кислот, и их смеси с оксидом алюминия в качестве связующего [61].

Результаты исследований по модифицированию структуры цеолита типа ZSM-5 стали основой для появления катализаторов селективного гидрокрекинга. Применение этих катализаторов в сочетании с катализаторами гидроочистки позволяет производить низкозастывающие топлива и масла с повышенным выходом продуктов при более низких температурах процесса и соблюдении необходимых экологических требований [62].

Остаются востребованными бифункциональные каталитические системы с цеолитным носителем. Так, нанесенный платиновый катализатор на основе цеолита ZSM-23 с высокой степенью кристалличности структуры и отношением SiO_2/Al_2O_3, равным 200, показал повышенную селективность в процессе гидроизомеризации по изогексадекану [63].

В сравнении с катализаторами на основе цеолитов и аморфных алюмосиликатов, высокой активностью в реакциях гидрирования–дегидрирования и селективностью по отношению к реакциям гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов

характеризуются бифункциональные катализаторы с использованием алюмофосфатных цеолитов [64, 65]. Цеолиты этой группы типов AEL, ATO и AFO (например, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41 и др.) отличаются химическим составом, одномерной системой пор, геометрией и полостей и каналов.

В присутствии бифункциональных катализаторов на основе алюмофосфатных цеолитов со структурой типа AFO при переработке высокопарафинистого сырья возможно совместное получение низкозастывающих дизельных или реактивных топлив и изопарафиновых масел [66]. Разработанные для процесса катализаторы, включающие цеолит SAPO-41 или MgSAPO-41 с кислотностью 0.30–0.75 ммоль/г и 0.1–0.5 мас. % платины, а также оксид алюминия, обеспечивают повышение выхода и качества низкозастывающего топлива и изопарафинового масла. Подобные технологические процессы и схемы для совместного получения жидкого моторного топлива и изомерных фракций базового масла рассматриваются, например, в работе [67] и являются востребованным приемом оптимизации в технологии масел, а также в процессе GTL в целом.

Реакции в процессе гидрокрекинга/изомеризации с использованием катализаторов, как установлено в [68] на примере биопарафинов, целевым образом могут быть направлены на получение преимущественно моноразветвленных или полиразветвленных парафинов. Модифицирование технологии приготовления катализатора позволило разработать для этого процесса новый состав композиции Pt/SAPO-11 с повышенной активностью и селективностью. Кроме того, свойства и качество получаемых продуктов можно контролировать и регулировать в широком диапазоне параметров процесса.

Катализаторы с алюмофосфатными цеолитами были апробированы для получения изопарафинового масла из биомассы. Синтезированные высокомолекулярные воски по ФТ из синтез-газа на основе лигноцеллюлозы, отходящие жирные кислоты и различные триглицериды превращались в дизельное топливо и базовые масла на катализаторах Pt/SAPO-11 и $NiMoP/Al_2O_3$ [69].

На протекание изомеризации смесей парафиновых углеводородов могут оказывать влияние и кислородсодержащие соединения [70]. При проведении экспериментов на катализаторе 0.5 мас. % Pt/SAPO-11 к исходной смеси добавляли 0.25–5 мас. % олеиновой кислоты. Максимальная концентрация изопарафинов в продуктах была получена при содержании олеиновой кислоты в сырье менее 0.5 мас. % и снижалась по мере увеличения содержания кислоты в сырье.

Одной из групп катализаторов процесса изомеризации являются мезопористые материалы, ставшие предметом многочисленных исследований в катализе и адсорбционных технологиях. Материалы могут быть синтезированы на основе большого числа оксидов, таких как SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, Fe_2O_3, WO_3, MgO и др. Структурированные мезопористые материалы, прежде всего на основе диоксида кремния, представляют собой аморфные вещества на микроуровне, но обладают строгой упорядоченностью на уровне мезопор. Диаметры пор этих материалов превосходят таковые для цеолитов, что позволяет с их помощью осуществлять превращения крупных молекул. К наиболее изученным структурированным мезопористым материалам относят MCM-41, SBA-15, TUD-1 [54, 55].

Новой областью применения катализаторов на основе мезопористых материалов может стать селективная изомеризация восков, полученных синтезом ФТ. При исследовании катализаторов Pt/AlSBA-15 с различным содержанием платины, обнаружено, что образцы, включающие 0.5 мас. % металла, отличаются высокой селективностью в отношении образования газойля и базовых масел с высоким содержанием изопарафинов [71]. Как правило, для иллюстрации преимущества разработанных образцов, катализаторы на основе мезопористых материалов рассматриваются в сравнении с другими известными и востребованными каталитическими системами, например сравнением опытного образца Pt/AlSBA-15 с содержанием 0.5 мас. % Pt и отношением Si/Al = 17.8 с катализатором Pt/SAPO-11, который рекомендован для практического применения в селективной изомеризации восков по ФТ [72].

Катализаторы с носителями разной природы ($NiMo/Al_2O_3$, Pt/SAPO-11, Pt/AlSBA-15, Pt/β-цеолит) были изучены в процессах получения биопарафинов из природных триглицеридов (масел и жиров) и высокомолекулярных углеводородов по ФТ (C_{22+}), синтезированных из газа, сырьем

для которого стала биомасса [40]. После предварительной обработки триглицеридного сырья было предложено использовать двухступенчатую технологию, сочетающую процессы дезоксигенации и изомеризации. В итоге выход *н*- и *изо*-парафинов составил порядка 93–99 мас. % от теоретического возможного значения. Кроме того, было установлено, что в результате одновременной изомеризации и гидрокрекинга тяжелых парафинов ФТ в присутствии катализаторов могут быть получены синтетические дизельные топлива и базовые масла с содержанием изопарафиновых углеводородов в количестве не менее 70 мас. %.

Ведутся исследования и других типов катализаторов. Так, при изучении влияния металлических промоторов (Pt, Ni и Pd) [73] на активность и селективность WO_3/ZrO_2 (8 мас. % W) при изомеризации *н*-гексадекана в реакторе непрерывного действия было установлено, что лучшим промотором катализатора является платина. Среди промотированных катализаторов образец $Pt/WO_3/ZrO_2$, в сравнении с композицией $Pt/SO_4/ZrO_2$, оказался более эффективным в процессе гидроизомеризации и синтеза разветвленных изомеров как компонентов дизельного топлива или смазочного базового масла.

ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА

ПАОМ являются одним из наиболее востребованных типов синтетических базовых масел [27, 74, 75]. В зависимости от области применения масла обладают: совместимостью с минеральными маслами и эфирами без фазового разделения, большим сроком эксплуатации (в 2–3 раза выше, чем у минеральных масел), повышенной устойчивостью к гидролизу [75]. Вследствие ряда исключительных эксплуатационных свойств – высокой термоокислительной стабильности, малой испаряемости, слабой зависимости вязкости от температуры (эксплуатация в интервале от –50°C до +250°C), низкой температуры потери текучести (возможность использовать масла в северных и арктических климатических условиях) – масла имеют значительное преимущество перед минеральными смазочными материалами и удовлетворяют требованиям как гражданской, так и военной техники. Важнейшим отличием маловязких ПАОМ является, например, практически полная, в сравнении с минеральными маслами, биоразлагаемость [76]. Отметим, что ПАОМ также являются экологически чистым продуктом.

В качестве сырья для производства синтетических ПАОМ используются α-олефины и олигомеры на их основе – преимущественно α-олефины фракции C_6–C_{14}, в основном децен-1 [77]; существующая возможность регулирования степеней разветвления децена-1 обеспечивает получение базового масла с различным спектром свойств [4, 78]. Характеристики полученных масел могут зависеть и от длины исходных линейных α-олефинов, определяющих разветвленность конечных олигомеров [79].

Для получения сырьевых фракций α-олефинов находят применение каталитические процессы [80] превращения парафинов нормального строения (парофазный термокрекинг и высокотемпературное дегидрирование) и олигомеризации этилена (высокотемпературной и низкотемпературной – неселективной и селективной, при 30–120°C). Два последних варианта процесса олигомеризации этилена на сегодняшний день получили наибольшее распространение. Для их реализации используют три группы гетерогенных катализаторов – твердые кислоты, оксид никеля, нанесенный на неорганические пористые носители, и комплексы никеля, иммобилизованные на оксидах и полимерах [81].

Для олигомеризации этилена в мягких условиях реакции (1.5 МПа, 50°C) применяют, например, гетерогенные катализаторы на основе $NiBr_2$. Катализаторы проявляют активность, сравнимую с активностью гомогенного аналога, и в пять раз большую селективность в отношении образования олефинов C_{6+}. В высокотемпературном процессе при давлении 4–7 МПа в присутствии катализатора NiO/B_2O_3–Al_2O_3 (табл. 1) выход жидких продуктов олигомеризации может достигать 90 мас. % [82, 83].

Ведутся исследования по совершенствованию фосфорнокислотных катализаторов [84]. В присутствии подобного катализатора в процессе олигомеризации пропилена в интервале температур 160–185°C при давлении порядка 5 МПа могут быть получены фракции углеводородов с высокой концентрацией олефинов C_9–C_{12}. Для систем на основе фосфида никеля (Ni_2P) в процессе олигомеризации этилена и превращения в высшие олефины

Таблица 1. Показатели процесса олигомеризации этилена на катализаторе $NiO/B_2O_3–Al_2O_3$ [82]

Температура процесса, °C	Степень превращения, %	Состав продуктов, мас. %			
		$C_1–C_4$	$C_5–C_7$	C_8	C_{9+}
150	99.9	16.5	11.1	25.3	47.1
180	99.9	10.4	10.0	26.4	53.2
200	99.9	10.0	9.9	25.6	54.1

в качестве носителей рассматриваются наиболее изученные SiO_2, Al_2O_3 и $SiO_2–Al_2O_3$ в форме аморфного алюмосиликата [49].

Процесс получения базовых ПАОМ включает пять основных технологических стадий [27]: каталитическую олигомеризацию α-олефинов; нейтрализацию олигомеризата; ректификацию олигомеризата; каталитическое гидрирование ПАО; ректификацию полученных насыщенных олигомеров для выделения целевой фракции продуктов.

Традиционными высокоэффективными катализаторами процессов олигомеризации считаются гомогенные каталитические системы. В качестве катализаторов олигомеризации α-олефинов используют комплексы BF_3, $AlCl_3$, алкилалюминийхлориды, ионно-координационные системы $Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$ и др. [4, 27, 85]. За счет обеспечения оптимального баланса линейных и разветвленных углеводородов в составе фракций продуктов, катализаторы позволяют получить ПАОМ с повышенными вязкостно-температурными свойствами. К числу наиболее значимых недостатков катализаторов относятся токсичность и агрессивность используемых соединений, сложность их отделения от продуктов реакции.

На стадии гидрирования или алкилирования ненасыщенных олефинов в производстве ПАОМ применяют известные катализаторы на основе металлов платиновой группы (Pt, Pd), катализаторы типа Ni/кизельгур и т.п. [78, 86]), как показано на примере Pd/Al_2O_3 с содержанием палладия 0.5 мас. % [87], с расположением гидрирующих центров преимущественно на внешней поверхности катализатора.

Современные исследования в области производства ПАОМ направлены как на изучение возможностей для расширения сырьевой базы производства масел, так и на разработку новых способов синтеза и эффективных катализаторов [81, 88, 89]. Решается проблема регулирования физико-химических свойств ПАОМ выбором фракции α-олефинов и катализатора, введением сокатализатора реакции, оптимизацией технологических параметров процесса (температура, время и др.).

В настоящее время децен-1 является самым используемым мономером при получении полиальфаолефинов, ведутся исследования ряда других мономеров – от 1-гексена до 1-тетрадецена и, в некоторых случаях, внутренних олефинов [90, 91]. Появление перспективных каталитических процессов и расширение спектра мономеров для получения полиальфаолефинов позволит контролировать свойства конечных масляных продуктов, прежде всего вязкостные, и производить ПАОМ для использования в различных областях техники, в частности, в автотранспортной для эксплуатации в экстремальных условиях северных районов.

Один из способов получения синтетических низкозастывающих маловязких ПАОМ [92] предусматривает, например, проведение реакции соолигомеризации этилена с октеном-1 или деценом-1 при давлении этилена 4–6 МПа в интервале температур 150–180°C в реакторе периодического действия. В качестве катализатора используется сульфатированный оксид алюминия. Полученная целевая масляная фракция при атмосферном давлении имеет температуру кипения паров выше 250°C. Выход фракции с кинематической вязкостью до 2.0–3.5 мм^2/с (при температуре 100°C) и температурой застывания ниже –65°C составляет более 90 мас. %. Базовые масла могут использоваться в качестве основы гидравлических масел для ракетно-космической техники, эксплуатируемой при низких температурах.

В работе [93] базовые масла (вязкость 40–100 мм^2/с) предлагается получать путем соолигомеризации мономеров пропилена и октена-1 в присутствии растворителя и катализатора, который

представляет собой смесь модифицированного метилалюмоксана ММАО-12 и бис (изопропилциклопентадиенил) цирконий дихлорида (мольное отношение Al/Zr находится в интервале 500–1000), количество Zr составляет от 9 до 36 мкмоль. Последующее гидрирование выделенной масляной фракции проводят на катализаторе 5 мас. % Re/γ-Al_2O_3.

Авторами [94] предложена технология для получения компонентов высококачественных синтетических базовых масел при давлении этилена 3–5 МПа и температуре в интервале 90–110°C, включающая соолигомеризацию углеводорода (этилен) с α-олефинами (октен-1 и/или децен-1). Процесс проводят в присутствии катионной каталитической системы, содержащей алюминий в виде порошка с размерами частиц в пределах 1–100 мкм, активатор и сокатализатор. Активатором является сесквиэтилалюминийхлорид (СЭАХ) или диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), а в качестве сокатализатора используют изопропилхлорид (ИПХ).

Исследования влияния технологических параметров на процесс олигомеризации промышленной октеновой фракции α-олефинов проведены отечественными авторами [88]. В лабораторных условиях была рассмотрена возможность получения полиальфаолефинового масла марки ПАО-20 с использованием винилацетатного комплекса хлорида алюминия в толуоле. Особенности катионной олигомеризации изучали при изменении концентрации катализатора и температуры реакции, определены оптимальные параметры ведения процесса.

Наряду с разработками традиционных катализаторов, появляются сообщения об исследованиях каталитических систем на основе металлоценов, ионных жидкостей (отличающихся рядом преимуществ, среди которых высокая кислотность и малая токсичность), мезопористых алюмосиликатов [95], цеолитов [40, 87, 90], в том числе для олигомеризации олефинов с разной длиной углеводородной цепи – C_3–C_9 [96] и C_{10}–C_{20} [97], и др. Ведутся разработки гетерогенных катализаторов синтеза [86, 88], в ряду которых выделяют группы: содержащие нанесенные кислоты Льюиса; катализаторы кислотной природы, имеющие одновременно льюисовские и бренстедовские центры; катализаторы на основе переходных металлов, активных в катионной олигомеризации (Cr, Ni).

Например, металлоценовая каталитическая система rac-$Me_2Si(1\text{-indenyl})_2ZrCl_2$/$AliBu_3$/$[C_6H_5NH(CH_3)_2][B(C_6F_5)_4]$ исследована в реакции полимеризации 1-децена [96]. Отмечена высокая активность катализатора, особенно при добавлении водорода. Показана потенциальная возможность применения системы в промышленном производстве смазочного базового масла.

Гетерогенный катализатор для получения синтетических базовых масел в процессе соолигомеризации этилена с α-олефинами C_6–C_{10} разработан на основе оксида вольфрама, промотора (Pd или Re или их оксидов) и носителя, включающего оксидную составляющую (гранулированный оксид циркония и/или церия), и связующее (бемит) [97]. Предложенный катализатор отличается повышенной активностью, изомеризующей способностью и механической прочностью.

Для получения синтетических базовых масел в процессе олигомеризации в качестве активного компонента катализаторов исследуют соединения хрома. Например, катализатор на основе оксида хрома (1–3 мас. %) и носителя (силикат циркония или силикат церия с мольным отношением Si/Me = 1.5–2.5) обладает высокой каталитической стабильностью и активностью в процессе олигомеризации децена-1 (степень конверсии выше 75 мас. %) и существенно повышает качество базового масла (индекс вязкости 164–190, температура потери текучести порядка –50°C) [98]. Мезопористый катализатор Cr-SBA (удельная поверхность на уровне 700 $м^2$/г, объем пор – 2 $см^3$/г) позволяет получать синтетическое деценовое базовое масло (степень конверсии выше 85 мас. %) с высокими индексами вязкости (168–186) и низкой температурой застывания –(58–60)°C [99]. Масло может использоваться как компонент моторных, вакуумных, компрессорных масел, эксплуатируемых в холодных климатических условиях. Путем олигомеризации α-олефинов C_6–C_{10} синтетические базовые масла с высокими вязкостно-температурными свойствами получают на катализаторе Cr/SiO_2 [68], а дополнительная окислительно-восстановительная активация позволяет обеспечить стабильные показатели работы катализатора в течение не менее 4000 ч при длительности межрегенерационного пробега не менее 70 ч.

Исследования процесса олигомеризации олефинов – октена-1, децена-1, а также фракции олефинов C_{12}–C_{14}, были проведены в присутствии микропористых цеолитов типа H-Beta и HZSM-12. Более активный катализатор H-Beta отличался повышенной селективностью в отношении образования димеров, имеющих ограниченное применение [100]. Использование катализаторов с микромезопористой структурой типа HY увеличивало долю образующихся тримеров и тетрамеров. Продукты олигомеризации, полученные в присутствии мезопористого алюмосиликата ASM-40, в сравнении с олигомерами, синтезированными на цеолите H-Beta, отличало более широкое молекулярно-массовое распределение [101].

Определение влияния кислотности и состава образцов (смеси основного катализатора и катализаторов, содержащих цеолит HZSM-5 с различной кислотностью) на каталитический крекинг полиолефиновых пиролизных восков в стандартных условиях нефтеперерабатывающего предприятия в кипящем слое катализатора [17, 68] позволило установить, что выход и состав полученных продуктов соответствуют уровню аналогичных производств. Введение цеолита HZSM-5 способствует увеличению выхода бензина, полученные бензин и сжиженный газ содержат большее количество олефинов. Использование катализатора на практике не требует корректировки технологического процесса.

Кроме того, следует отметить, что для получения компонентов ПАОМ может быть успешно использован синтез ФТ. Как отмечено в обзоре [23], других прямых путей получения олефинов при трансформации синтез-газа не существует. Рассматривая комплекс ключевых вопросов, связанных с технологией синтеза короткоцепочечных олефинов, авторы указывают на особую перспективность прямого или одностадийного процесса (ФТО-процесс) при использовании гибридных вариантов синтеза, например, с послойной загрузкой катализаторов, и гибридных катализаторов. Синтезированные α-олефины могут быть олигомеризованы и использованы для получения ПАОМ. Основным ограничением для промышленного применения технологии является необходимость подавления отложения углерода и увеличения срока службы катализаторов. Во многом эти проблемы решаются при снижении температуры и проведении синтеза в присутствии кобальтовых катализаторов. В случае выбора для получения α-олефинов из синтез-газа, например, кобальт-марганцевых катализаторов [102], активные образцы демонстрируют незначительное метанирование и высокую селективность по олефинам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтетические базовые масла на основе изопарафинов и полиальфаолефинов отличают высокие функциональные свойства. Спрос на эти продукты с высокой степенью экологической безопасности и значительной долей добавленной стоимости, постоянно растет. Вместе с тем, развитие российских мощностей по производству синтетических базовых масел идет невысокими темпами и потребности рынка практически полностью удовлетворяются за счет импорта. Изменение ситуации возможно при переориентации производителей на внедрение современных отечественных технологий получения новых качественных продуктов, активно конкурирующих с эффективными и экономичными импортными маслами известных промышленных марок. При этом перспективными представляются технологии, встраиваемые в функционирующие производственные комплексы, включающие многостадийную переработку исходного сырья в продукты нефтехимии, в том числе с использованием синтеза Фишера–Тропша.

В то же время растет интерес к новым инновационным технологиям, использующим возобновляемое сырье, полученное из различных производных биомассы, отходы полимерных материалов и т.п., пока не получившим широкого распространения ввиду отсутствия стабильного рынка такого рода сырья. Модернизация известных и внедрение вновь создаваемых технологий в свою очередь потребует разработки новых эффективных высокопроизводительных гомогенных и гетерогенных катализаторов с заданной селективностью. Это должны быть прежде всего полифункциональные каталитические системы, позволяющие интегрировать стадии в технологической цепочке получения продуктов и минимизировать затраты при сооружении всего производственного комплекса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания на проведение НИОКР, номер заявки 2019-0990, полученного при поддержке Минобрнауки РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сулима Сергей Иванович, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6099-6098,

Бакун Вера Григорьевна, к.т.н., ст.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0971-8145

Чистякова Наталья Сергеевна, студент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1303-5515

Ларина Мария Владимировна, аспирант, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7205-1734

Яковенко Роман Евгеньевич, к.т.н. ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9137-7265

Савостьянов Александр Петрович, д.т.н., профессор, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5319-2443

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ангели Е.А., Ханов А.Р., Азнабаев Ш.Т., Фасхутдинов Р.Р.* Улучшение низкотемпературных свойств рафинатов с целью получения индустриальных масел // Башкирский химический журн. 2018. Т. 25. № 2. С. 114–119. https://doi.org/10.17122/bcj-2018-2-114-119
2. *Макарян И.А., Седов И.В.* Рыночный потенциал промышленных технологий получения синтетических основ моторных масел // Российский химический журн. 2020. Т. 64. № 1. С. 93–112. https://doi.org/10.6060/rcj.2020641.10
3. *Тонконогов Б.П., Багдасаров Л.Н., Серафин Т.С.* Исследование качества базовых масел, полученных на основе остатков гидрокрекинга // Химия и технология топлив и масел. 2019. № 5. С. 16–18. https://doi.org/10.1007/s10553-019-01062-0
4. *Hsu C.S., Robinson P.R.* Practical Advances in Petroleum Processing. New York, USA: Springer Science_Business Media, 2006. 894 p. ISBN:978-0387-25811-9
5. *Whale G.F., Dawick J., Hughes C.B., Lyon D., Boogaard P.J.* Toxicological and ecotoxicological properties of gas-to-liquid (GTL) products. 2. Ecotoxicology // Critical Reviews in Toxicology. 2018. V. 48. № 4. P. 273–296. https://doi.org/10.1080/10408444.2017.1408567
6. *Крылова А.Ю.* Продукты синтеза Фишера–Тропша (обзор) // Химия твердого топлива. 2014. № 1. С. 23–36. https://doi.org/10.7868/S0023117714010046
7. *Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V., Troshin K.Ya., Borisov A.A., Fokin I.G., Makaryan I.A., Strekova L.N.* New potentialities for utilization of associated petroleum gases in power generation and chemicals production // Eurasian Chemico-technological J. 2017. V. 19. № 3. P. 265–271. https://doi.org/10.18321/ectj662
8. *Dry M.E., Hoogendoorn J.C.* Technology of the Fischer–Tropsch process // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 1981. V. 23. P. 265–278. https://doi.org/10.1080/03602458108068078
9. *Dry M.E.* The Fischer–Tropsch process: 1950-2000 // Catalysis Today. 2002. V. 71. № 3–4. P. 227–241. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9
10. *Wood D.A., Nwaoha C., Towler B.F.* Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas // J. of Natural Gas Science and Engineering. 2012. № 9. P. 196–208. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.07.001
11. *Zhao Z., Jiang J., Wang F.* An economic analysis of twenty light olefin production pathways // J. of Energy Chemistry. 2020. V. 56. P. 193–202. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.021
12. *Botha J.M., De Wet H., Kindermans S., Mbatha M.M.J., Morgan D.H., Nash R.J., Nkosi B.S., Spamer A.* Use of metathesis products of Fischer–Tropsch process products // Patent EP № 1198442A1. European Patent Office. 2002.
13. *Botha J.M., Reynhardt J.P.K., Hermanus C.* Metathesis process for converting short chain olefins to longer chain olefins // Patent EP № EP1240122A1. European Patent Office. 2002.
14. *Verma A., Jaso S., Lopez A., Chen J., Bracht M.* Multiscale simulation and optimization; natural gas to products // ISC 2018: 16th Annual Industrial Simulation Conference, Ponta Delgada, Portugal, 6–8 June 2018. P. 13–15.
15. *Overtoom R., Fabricius N., Leenhouts W.* Shell GTL, from Bench scale to world scale // Proceedings of the 1st Annual Gas Processing Symposium, Doha, Qatar, 10–12 January 2009. P. 378–386
16. *Lee S.K., Rosenbaum J.M., Hao Y., Lei G.-D.* Premium lubricant base stocks by hydroprocessing // Springer Handbook of Petroleum Technology. 2017. P. 1015–1042. https://doi.org/10.1007/978-3-319-49347-3_34
17. *Sosna M.H., Golubeva I.A., Kononenko A.A., Zaichenko V.A., Grishina I.N., Korolev E.V.* Prospects of base oil production by GTL technology in Russia // Chemistry

and technology of fuels and oils. 2019. V. 54. № 6. P. 751–758. https://doi.org/10.1007/s10553-019-00983-0

18. *Glasser D., Hildebrandt D., Liu X., Lu X., Masuku C.M.* Recent advances in understanding the Fischer–Tropsch synthesis (FTS) reaction // Current Opinion in Chemical Engineering. 2012. № 1. P. 296–302. https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.02.001
19. *Ramberg D.J., Chen Y.H.H., Paltsev S., Parsons J.E.* The economic viability of gas-to-liquids technology and the crude oil-natural gas price relationship // Energy Economics. 2017. V. 63. P. 13–21. https://doi.org/10.1016/j.eneco.2017.01.017
20. *Zhang C., Jun K.-W., Gao R., Kwak G., Kang S.C.* Efficient utilization of associated natural gas in a modular gas-to-liquids process: Technical and economic analysis // Fuel. 2016. V. 176. P. 32–39. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.060
21. *Киффер Э.Ф., Ренкема Д., Ситсма Е.Р.А.* Способ получения фракции газойля и остаточного базового масла // Патент РФ № 2662825 C2. 2018.
22. *Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochniy G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A.* Preliminary evaluation of a commercially viable Co-based hybrid catalyst system in Fischer–Tropsch synthesis combined with hydroprocessing // Catalysis Science and Technology. 2020. V. 10. № 22. P. 7613–7629. https://doi.org/10.1039/D0CY00975J
23. *Torres Galvis H.M., de Jong K.P.* Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review // ACS Catalysis. 2013. V. 3. № 9. P. 2130–2149. https://doi.org/10.1021/cs4003436
24. *Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Синицин С.А.* Химия и технология нефти и газа. М.: Форум. 2007. 400 с. ISBN: 978-5-91134-025-4
25. *Яковенко Р.Е., Аглиуллин М.Р., Зубков И.Н., Папета О.П., Хлиян Г.Т., Савостьянов А.П.* Бифункциональные кобальтсодержащие каталитические системы на основе молекулярных сит SAPO-11 в синтезе топлив по методу Фишера–Тропша // Современные молекулярные сита. 2021. Т. 3. № 1. С. 133–142. [*Yakovenko R.E., Agliullin M.R., Zubkov I.N., Papeta O.P., Khliyan G.T., Savostyanov A.P.* Bifunctional cobalt-containing catalytic systems based on SAPO-11 molecular sieves in Fischer–Tropsch synthesis of fuels // Petrol. Chemistry. 2021. V. 61. P. 378–387. https://doi.org/10.1134/S0965544121030063]
26. *Кононенко А.А., Сосна М.Х.* Особенности осуществления процесса синтеза Фишера–Тропша в радиальных реакторах // Нефтегазохимия. 2019. № 3–4. С. 31–34. https://doi.org/ 10.24411/2310-8266-2019-10405
27. *Цветков О.Н.* Полиальфаолефиновые масла: химия, технология, применение. М.: Техника. 2006. 192 с. ISBN: 5-93969-028-9
28. *Miller S.J., Shah N., Huffman G.P.* Production of premium oil products from waste plastic by pyrolysis and hydroprocessing. Feedstock recycling and pyrolys is of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels. West Sussex : UK John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 345 p. ISBN:0-470-02152-7
29. *Knifton J.F., Sanderson J.R.* Olefin oligomerization via zeolite catalysis // Catalysis Letters. 1994. V. 28. № 2. P. 223–230. https://doi.org/10.1007/BF00806051
30. Clark R.H., *Wedlock D.J., Cherrillo R.A.* Future fuels and lubricant base oils from Shell Gas to Liquids (GTL) technology. SAE Technical Papers. 2005. https://doi.org/10.4271/2005-01-2191
31. *Fujimoto K.* Synthesis of liquid hydrocarbons from synthesis gas // J. of Synthetic Organic Chemistry. Japan. 1983. V. 41. № 6. P. 532–544. https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.41.532
32. *Wang W.-C., Tao L.* Bio-jet fuel conversion technologies // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 53. P. 801–822. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016
33. *Ail S.S., Dasappa S.* Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 58. P. 267–286. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143
34. *Тарасов А.Л., Кустов Л.М.* Способ переработки биомассы в синтез-газ // Патент РФ № 2590565 C1. 2016.
35. *Горлов Е.Г., Шумовский А.В., Крылова А.Ю.* Получение синтез-газа газификацией смесей гудрона и биомассы и синтез из него метанола // Химия твердого топлива. 2019. № 6. С. 4754. https://doi.org/10.1134/S0023117719060033
36. *Indrawan N., Kumar A., Moliere M., Sallam K.A., Huhnke R.L.* Distributed power generation via gasification of biomass and municipal solid waste: A review // J. of the Energy Institute. 2020. V. 93. № 6. P. 2293–2313. https://doi.org/10.3390/en13143703
37. *Ильин В.Б., Яковенко Р.Е., Белашов Д.М., Земляков Н.Д., Савостьянов А.П.* Термодинамическое исследование конверсии попутных нефтяных газов в метан // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 7. С. 815–824. https://doi.org/10.1134/S0028242119070098 [*Ilyin V.B., Yakovenko R.E., Belashov D.M., Zemlyakov N.D., Savost'yanov A.P.* Thermodynamic study of associated petroleum gas reforming to methane // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 6. P. 641–649. https://doi.org/10.1134/S0965544119060100]
38. *Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Astakhov A.V., Zemlyakov N.D., Merkin A.A., Komarov A.A.* Developing a pilot industrial plant for the

production of synthetic hydrocarbons from natural gas // Catalysis in Industry. 2014. V. 6. № 3. P. 212–217. https://doi.org/ 10.1134/S2070050414030118

39. *Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И.* Лигнин – возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 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. P. 227–243. https://doi.org/ 10.1134/S0965544120030044]
40. *Hancsok J., Eller Z., Polczmann G., Varga Z., Hollo A., Varga G.* Sustainable production of bioparaffins in a crude oil refinery // Clean Technologies and Environmental Policy. 2014. V. 7. № 16. P. 1445–1454. https://doi.org/10.1007/s10098-014-0743-6
41. *Phan D.-P., Lee E.Y.* Catalytic hydroisomerization upgrading of vegetable oil-based insulating oil // Catalysts. 2018. № 8. P. 131–146. https://doi.org/10.3390/catal8040131
42. *Miller S.J., Shah N., Huffman G.P.* Conversion of waste plastic to lubricating base oil // Energy & Fuels. 2005. V. 19. № 4. P. 1580–1586. https://doi.org/10.1021/ef049696y
43. *Morenov V., Leusheva E., Buslaev G., Gudmestad O.T.* System of comprehensive energy-efficient utilization of associated petroleum gas with reduced carbon footprint in the field conditions // Energies. 2020. V. 13. № 18. P. 4921–4934. https://doi.org/10.3390/en13184921
44. *Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A.* The impact of Al_2O_3 promoter on an efficiency of C_{5+} hydrocarbons formation over Co/SiO_2 catalysts via Fischer–Tropsch synthesis // Catalysis Today. 2017. V. 279. P. 107–114. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.037
45. *Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., Soromotin V.N., Mitchenko S.A.* Unexpected increase in C_{5+} selectivity at temperature rise in high pressure Fischer–Tropsch synthesis over $Co–Al_2O_3/SiO_2$ catalyst // Catalysis Communications. 2017. V. 99. P. 25–29. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.05.021
46. *Savost'yanov, A.P., Yakovenko, R.E., Narochnyi, G.B., Bakun V.G., Sulima S.I., Yakuba E.S., Mitchenko S.A.* Industrial catalyst for the selective Fischer–Tropsch synthesis of long-chain hydrocarbons // Kinetics and Catalysis. 2017. V. 58. P. 81–91. https://doi.org/10.1134/S0023158417010062
47. *Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Mitchenko S.A., Zubkov I.N.* Enhancement of the Fischer–Tropsch process for producing long-chain hydrocarbons on a cobalt-alumina-silica gel catalyst // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. P. 76–84. https://doi.org/10.1134/S0965544118010139]
48. *Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Митченко С.А., Зубков И.Н.* Интенсификация процесса получения длинноцепочечных углеводородов по методу Фишера–Тропша на кобальталюмосиликагелевом катализаторе // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 1. С. 80–86. [*Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Bakun V.G., Zemlyakov N.D.* Synthesis of high-molecular-weight hydrocarbons from CO and H_2 over a cobalt catalyst // Catalysis in Industry. 2014. № 6. P. 292–297. https://doi.org/10.1134/S2070050414040151
49. *Shin M., Jeong H., Park M.-J., Suh Y.-W.* Benefits of the SiO_2-supported nickel phosphide catalyst on ethylene oligomerization // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 591. P. 117376–117384. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117376
50. *Kobayashi M., Saitoh M., Togawa S., Ishida K.* Branching structure of diesel and lubricant base oils prepared by isomerization/hydrocracking of Fischer–Tropsch waxes and α-olefins // Energy & Fuels. 2009. № 23. P. 513–518. https://doi.org/10.1021/ef800530p
51. *Bouchy C., Hastoy G., Guillon E., Martens J.A.* Fischer-Tropsch waxes upgrading via hydrocracking and selective hydroisomerization // Oil & Gas Science and Technology. 2009. V. 64. № 1. P. 91–112. https://doi.org/10.2516/ogst/2008047
52. *Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю.* Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера–Тропша. Исторический обзор // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 5. С. 23–45. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-5-23-45
53. *Liu L., Zhang M., Wang L., Zhang X., Li G.* Construction of ordered mesopores outside MTT zeolite for efficient hydroisomerization // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 602. P. 117664–117676. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117664
54. *Gerasimov D.N., Fadeev V.V., Loginova A.N., Lysenko S.V.* Hydroisomerization of long-chain paraffins: mechanism and catalysts. Part II // Catalysis in Industry. 2015. V. 7. № 3. P. 198–213. https://doi.org/10.1134/S2070050415030058
55. *Лысенко С.В., Крюков И.О., Саркисов О.А., Абикенова А.Б., Баранова С.В., Остроумова В.А., Кардашев С.В., Куликов А.Б., Караханов Э.А.* Мезопористые алюмосиликаты – компоненты катализаторов крекинга газойля и гидроизомеризации высших алканов // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 163–168. https://doi.org/10.1134/S0965544111030091 [*Lysenko S.V., Kryukov I.O., Sarkisov O.A., Abikenova A.B., Barano-*

va S.V., Ostroumova V.A., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Karakhanov E.A. // Mesoporous aluminosilicates as components of gas oil cracking and higher-alkane hydroisomerization catalysts // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 3. P. 151–156. https://doi.org/ 10.1134/S0965544111030091]

56. *Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Maerle A.A., Kasyanov I.A.* Design of micro/mesoporous zeolite-based catalysts for petrochemical and organic syntheses // Kinetics and Catalysis. 2015. V. 56. P. 549–561. https://doi.org/10.1134/S0023158415030088
57. *Kubů M., Millini R., Žilková N.* 10-ring zeolites: synthesis, characterization and catalytic applications // Catalysis Today. 2019. V. 324. P. 3–14. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.011
58. *Karakoulia S.A., Heracleous E., Lappas A.A.* Mild hydroisomerization of heavy naphtha on mono- and bimetallic Pt and Ni catalysts supported on Beta zeolite // Catalysis Today. 2020. V. 355. P. 746–756. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.072
59. *Mendes P.S.F., Silva J.M., Ribeiro M.F., Daudin A., Bouchy C.* From powder to extrudate zeolite-based bifunctional hydroisomerization catalysts: on preserving zeolite integrity and optimizing Pt location // J. of Industrial and Engineering Chemistry. 2018. V. 62. P. 72–83. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.046
60. *Degnan T.F.* Applications of zeolites in petroleum refining // Topics in Catalysis. 2000. № 13. P. 349–356. https://doi.org/10.1023/A:1009054905137
61. *Ечевский Г.В., Аксенов Д.Г., Васьков А.Н.* Способ приготовления катализатора и способ получения низкозастывающих базовых масел из прямогонного вакуумного газойля с использованием этого катали затора // Патент РФ № 2686311 C1. 2019.
62. *Kiseleva T.P., Tselyutina M.I., Aliev R.R., Skornikova S.A.* Manufacturing of low-pour-point fuels using high-silica zeolite catalysts // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 7. P. 557–562. https://doi.org/10.1134/S0965544115070075
63. *Chen Y., Li C., Chen X., Liu Y., Liang C.* Synthesis of ZSM-23 zeolite with dual structure directing agents for hydroisomerization of *n*-hexadecane // Microporous Mesoporous Materials. 2018. V. 268. P. 216–224. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.033
64. *Deldari H.* Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 293. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008
65. *Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H.* Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high *n*-alkanes // Catalysis Reviews. 2007. V. 49. P. 33–139. https://doi.org/10.1080/01614940601128427
66. *Фадеев В.В., Герасимов Д.Н., Абрамова А.В., Логинова А.Н., Уварова Н.Ю., Смолин Р.А.* Способ получения катализатора изодепарафинизации дизельных фракций для использования в каталитической системе, состоящей из катализаторов гидроочистки и изодепарафинизации и катализатор, полученный этим способом // Патент РФ № 2575172 C1. 2016.
67. *Стиппич К.Д., Тхаккар В.П., Петри Д.А.* Способы установки для изомеризации углеводородов // Патент РФ № 2687960 C2. 2019.
68. *Arandes J.M., Azkoiti M.J., Torre I., Olazar M., Castano P.* Effect of HZSM-5 catalyst addition on the cracking of polyolefin pyrolysis waxes under FCC conditions // Chemical Engineering J. 2007. V. 132. P. 17–26. https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.012
69. *Holló A., Wollmann A., Lónyi F., Valyon J., Hancsók J.* Alternative Non-Food-Based diesel fuels and base oils // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2018. V. 57. P. 11843–11851. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02295
70. *Hancsók J., Kovacs S., Polczmann Gy., Kasza T.* Investigation the effect of oxygenic compounds on the isomerization of bioparaffins over Pt/SAPO-11 // Topics in catalysis. 2011. V. 54. № 16–18. P. 1094–1101. https://doi.org/10.1007/s11244-011-9730-x
71. *Pölczmann G., Valyon J., Szegedi A., Mihalyi R.M., Hancsok J.* Hydroisomerization of Fischer-Tropsch wax on Pt/AlSBA-15 and Pt/SAPO-11 catalysts // Topics in catalysis. 2011. V. 54. № 16–18. P. 1079–1083. https://doi.org/10.1007/s11244-011-9728-4
72. *Pölczmann G., Szegedi Á., Valyon J., Wollmann A., Hancsók J.* Catalytic conversion of Fischer–Tropsch waxes // Chem. Engineering Transactions. 2010. № 21. P. 1315–1320. https://doi.org/10.3303/CET1021220
73. *Zhang S., Zhang Y., Tierney J.W., Wender I.* Anion-modified zirconia: effect of metal promotion and hydrogen reduction on hydroisomerization of *n*-hexadecane and Fischer–Tropsch waxes // Fuel Processing Technology. 2001. V. 69. P. 59–71. https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00133-8
74. *Ramachandrarao B., Naresh K., Panday A., Choudary N.V.* A dual functional Tuneable–Lewis acid/sulfur scavenging catalyst system for alpha olefin oligomerization // ChemistrySelect. 2019. V. 4. № 36. P. 10688–10693. https://doi.org/10.1002/slct.201902008
75. *Cerny J., Pospisil M., Sebor G.* Composition and oxidative stability of hydro-cracked base oils and comparison with a PAO // J. of Synthetic Lubrication. 2001. V. 18. № 3. P. 199–213. https://doi.org/10.1002/jsl.3000180303
76. *Benda R., Bullen J., Plomer A.* Synthetics basics: Polyalphaolefins – base fluids for high-performance

lubricants // J. of Synthetic Lubricants. 1996. V. 13. № 1. P. 41–57. https://doi.org/10.1002/jsl.3000130105

77. *Данилов А.М.* Развитие исследований в области присадок к топливам (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 179–190. https://doi.org/10.7868/S0028242115030028 [*Danilov A.M.* Progress in research on fuel additives (review) // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 3. P. 169–179. https://doi.org/10.1134/S0965544115030020]
78. *Taguchi A., Schuth F.* Ordered mesoporous materials in catalysis // Microporous and Mesoporous Mateials. 2005. V. 77. № 1. P. 1–45. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030
79. *Huang Q., Chen L., Ma L., Fu Z., Yang W.* Synthesis and characterization of oligomer from 1-decene catalyzed by supported Ziegler-Natta catalysts // European Polymer J. 2005. V. 41. P. 2909–2915. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.040
80. *Kuhlmann S., Paetz C., Wasserscheid P., Blann K., Dixon J.T., Walsh R.* Continuous production of 1-hexene and 1-octene in a plug flow tubular reactor // Chemie Ingenieur Technik. 2008. V. 80. № 9. P. 1274–1275. https://doi.org/10.1002/cite.200750634
81. *Белов Г.П.* Каталитический синтез высших олефинов из этилена//Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 13–19 [*Belov G.P.* Catalytic synthesis of higher olefins from ethylene // Catalysis in Industry. 2014. № 4. P. 266–272].
82. *Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н.* Гетерогенная олигомеризация легких алкенов: 80 лет в нефтепереработке. Обзор // Катализ в промышленности. 2016. № 4. С. 28–41. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-4-28-41
83. *Карпова Т.Р.* Дис. … канд. хим. наук: 02.00.04. Омск, Ин-т проблем переработки углеводородов СО РАН. 2014. 160 с.
84. *Зиятдинов А.Ш., Назмиева И.Ф., Галимов Р.Х., Софронова О.В., Амирова Н.Т., Габделахатов Ф.Р., Садриева Ф.М., Софронова Н.А.* Способ получения тримеров и тетра- меров пропилена // Патент РФ № 2161600 C1. 2001.
85. *Капустин В.М., Рудин М.Г.* Химия и технология переработки нефти. М.: Химия. 2013. 496 с. ISBN: 978-5-98109-105-6
86. *Пугачева А.А.* Дис. … канд. хим. наук: 05.17.01. М., Ин-т нефтехимического синтеза РАН. 2015. 156 с.
87. *Ray S., Rao P.V.C., Choudary N.V.* Poly□α□olefin□based synthetic lubricants: a short review on various synthetic routes // Lubrication Science. 2012. V. 24. P. 23–44. https://doi.org/10.1002/ls.166
88. *Цветков О.Н., Максимов А.Л., Топорищева Р.И., Колесова Г.Е., Черемискин А.Л.* Катионная олигомеризация октеновой фракции в проточных условиях // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 719–724. https://doi.org/10.1134/S0028242119060133 [*Tsvetkov O.N., Maksimov A.L., Toporishcheva R.I., Kolesova G.E., Cheremiskin A.L.* Cationic oligomerization of octene fraction under flow conditions // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 11. P. 1264–1268. https://doi.org/10.1134/S0965544119110136]
89. *Алферов К.А., Бабенко И.А., Белов Г.П.* Новые каталитические системы на основе соединений хрома для селективного синтеза гексена-1 и октена-1 // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 3–32. https://doi.org/10.7868/S0028242117010026 [*Alferov K.A., Babenko I.A. Belov G.P.* New catalytic systems on the basis of chromium compounds for selective synthesis of 1-hexene and 1-octene. // Petrol. Chemistry. 2017. V. 59. № 1. P. 1–30. https://doi.org/10.1134/S0965544117010029]
90. *Hongbo J., Kaijian Y.* Catalytic polymerization of 1-decene using a silicon-bridged metallocene system // Petroleum science and technology. 2017. V. 35. № 14. P. 1451–1456. https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1344706
91. *Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Sedov I.V., Dorokhov V.G., Lyadov A.S., Ivchenko P.V.* Structurally uniform 1-hexene, 1-octene, and 1-decene oligomers: zirconocene/MAO-catalyzed preparation, characterization, and prospects of their use as low-viscosity low-temperature oil base stocks // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 549. P. 40–50. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.016
92. *Светиков Д.В., Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Королёв Е.В.* Способ получения маловязких низкозастывающих синтетических полиальфаолефиновых базовых масел // Патент РФ № 2615776 C1. 2010.
93. *Кулик А.В., Арутюнов И.А., Потапова С.Н., Светиков Д.В., Королёв Е.В., Пантюх О.А.* Способ получения синтетических высоковязких полиальфаолефиновых базовых масел // Патент РФ № 2666736 C1. 2018.
94. *Арутюнов И.А., Потапова С.Н., Светиков Д.В.* Способ получения основы синтетических базовых масел // Патент РФ № 2480512 C1. 2013.
95. *Shantz D.F., Wang Q.* Ordered mesoporous silica-based inorganic nanocomposites // J. of Solid State Chemistry. 2008. V. 181. № 7. P. 1659–1669. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.015
96. *Blain D., Page N., Young L.* // Patent US № 5026933. 1991.
97. *Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Светиков Д.В.* Катализатор получения синтетических базовых масел // Патент РФ № 2523015 C1. 2014.

98. *Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Светиков Д.В., Королёв Е.В.* Катализатор для получения синтетических базовых масел в процессе олигомеризации децена-1 и способ его получения // Патент РФ № 2540324 C1. 2015.
99. *Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Светиков Д.В., Королёв Е.В.* Способ приготовления мезопористого катализатора для получения высокоиндексных синтетических деценовых базовых масел // Патент РФ № 2565770 C1. 2015.
100. *Григорьева Н.Г.* Автореф. дис. … докт. хим. наук. Уфа, Ин-т нефтехимии и катализа РАН, 2012. 47 с.
101. *Бубеннов С.В., Григорьева Н.Г., Серебренников Д.В., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И.* Олигомеризация непредельных соединений в присутствии аморфных мезопористых алюмосиликатов // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 4. С. 396404. https://doi.org/10.1134/S0028242119040038 [*Bubennov S.V., Grigor'eva N.G., Serebrennikov D.V., Agliullin M.R., Kutepov B.I.* Oligomerization of unsaturated compounds in the presence of amorphous mesoporous aluminosilicates. // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 7. P. 682–690. https://doi.org/10.1134/S096554411907003X]
102. *Gong K., Lin T., An Y., Wang X., Yu F., Wu B., Li X., Li S., Lu Y., Zhong L., Sun Y.* Fischer-Tropsch to olefins over CoMn-based catalysts: Effect of preparation methods // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 592. P. 117414–117422. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117414

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 776–787

УДК 547-302+543.05+543.5+661.7+553.982

ГЕНЕЗИС ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ (ОБЗОР)

© 2021 г. А. Г. Бадамшин[1,*], В. В. Носов[1], А. Ю. Пресняков[1], А. И. Волошин[1], Е. Ю. Невядовский[2], В. А. Докичев[1,3,]**

[1] *ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа, 450103 Россия*
[2] *ПАО «НК «Роснефть», Москва, 115054 Россия*
[3] *ФГБУН Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, 450054 Россия*
[*] *E-mail: BadamshinAlG@bnipi.rosneft.ru*
[**] *E-mail: Dokichev@anrb.ru*

Поступила в редакцию 28 июля 2021 г.
После доработки 25 августа 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Систематизированы и обобщены литературные данные о генезисе, природе и структуре хлорорганических соединений (ХОС), обнаруженных в нефти и продуктах ее переработки. Рассмотрены основные аспекты, связанные с источниками образования хлоридов в нефти. Показано, что аномальные проявления хлорорганических соединений в нефти связаны с техногенным характером – применением химических реагентов, содержащих ХОС/прекурсоры ХОС и с применением солянокислотных составов для интенсификации притока нефти.

Ключевые слова: генезис, нефть, хлорорганические соединения, нефтепромысловые химические реагенты

DOI: 10.31857/S0028242121060034

Химический состав нефти представляет сложную смесь веществ, образованную основными пятью элементами – C, H, N, S, O, с незначительным количеством (10^{-7}–10^{-2}%) других элементов. Галогены встречаются практически по всех исследованных нефтях и представлены хлором, бромом и иодом. Фторсодержащие соединения в нефтях не обнаружены, содержание иода и брома составляет примерно 10^{-4}–10^{-3} %, а концентрация хлора несколько выше – до 10^{-2} % [1]. При этом хлор входит в состав нефти как в виде неорганических хлоридов, так и в виде ХОС [2].

Хорошо известно, что присутствие ХОС в нефти при высоких температурах ее переработки приводит к образованию хлористого водорода [3], вызывающего повышение скорости коррозии трубопроводов и оборудования нефтеперерабатывающих заводов, включая дезактивацию катализаторов процессов нефтепереработки [4–6]. Кроме этого, хлористый водород реагирует с аммиаком, получающимся при очистительном гидрировании азотсодержащих соединений, приводя к образованию хлорида аммония, который также способствует выводу из строя оборудования на нефтеперерабатывающих заводах [7, 8]. Традиционные технологии подготовки нефти не могут обеспечить удаление хлорорганических соединений.

Помимо основного термического механизма образования коррозионно-агрессивного хлористого водорода из ХОС, термодинамическими исследованиями [9] была установлена вероятность протекания самопроизвольной газофазной реакции гидролиза легколетучих ХОС в процессе перегонки нефти при температуре ≥ 160°C (схема 1).

При переработке нефти не все ХОС разлагаются с образованием хлористого водорода, часть из них крекируется до хлорорганических соединений с меньшей молекулярной массой и перераспределяется по фракциям перегонки нефти [10]. Данное распределение органических соединений хлора по

$$CCl_4(г) + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2(г) + 4HCl(г)$$

$$CCl_2CCl_2(г) + 4H_2O \rightleftharpoons HCO_2H(г) + CO_2(г) + 4HCl(г) + H_2(г)$$

$$CHCl_2CH_3(г) + H_2O \rightleftharpoons CH_3CHO(г) + 2HCl(г)$$

$$CCl_3CH_2CH_2Cl(г) + 3H_2O \rightleftharpoons CH_2(OH)CH_2CO_2H(г) + 4HCl(г)$$

$$CH_2ClCHClCH_3(г) + 2H_2O \rightleftharpoons CH_2(OH)CH(OH)CH_3(г) + 2HCl(г)$$

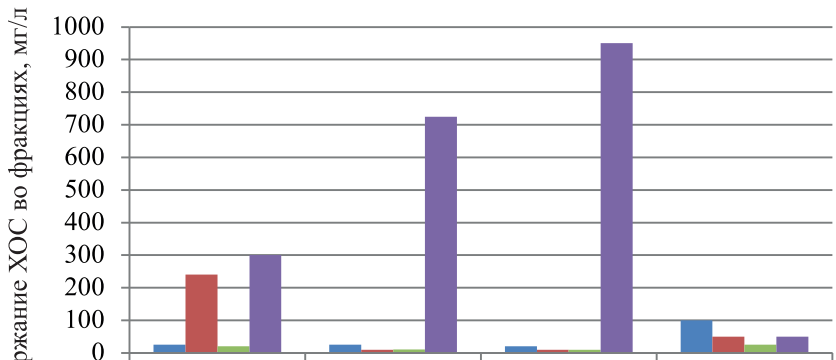
Схема 1. Схемы газофазных реакций гидролиза легколетучих ХОС в процессе перегонки нефти.

фракциям неравномерно (рисунок) и неразрывно связанно с содержанием ХОС в товарной нефти как природных, так и привнесенных хлорорганических соединений.

Таким образом, присутствие ХОС в нефти представляет серьезную проблему для безопасной и эффективной переработки ископаемого ресурса в качественное топливо и другие нефтепродукты [11].

В связи с этим логичным выглядит вопрос: что является источником ХОС в нефти? Являются ли они природными (нативными) или привнесены в нефть в процессе ее добычи, подготовки и транспортировки?

В ранее опубликованных обзорах [10, 12] была рассмотрена природа и структура хлорорганических соединений, обнаруженных в нефти и в продуктах ее переработки. В данном обзоре систематизированы и обобщены литературные данные о генезисе, природе и механизме образования хлорорганических соединений в нефти. Понимание генезиса и механизмов образования ХОС в дальнейшем позволит предсказать и минимизировать риски поставки некачественной товарной нефти в систему магистральных трубопроводов и уменьшить риски при ее переработке.



	Бензиновая фракция, мг/л	Керосиновая фракция, мг/л	Дизельная фракция, мг/л	Остаток, мг/л
Нефть Туркменбашинского КНПЗ	25	25	20	100
Нефть YS (Китай)	240	10	10	50
Нефть Sinopec Beijing Yanshan Co (Китай)	20	11	10	25
Нефть SL (Китай)	300	725	950	50

Рисунок. Распределение ХОС по фракциям различных нефтей.

Таблица 1. Типы хлорсодержащих соединений, идентифицированных в асфальтенах Арланской и Самотлорской нефтей [16]

Нефть	Брутто-формула хлорсодержащих соединений	
Арланская	Соединения, не содержащие металлы	
	$C_8H_{10}N_3OS_2Cl$	$C_{19}H_{18}N_2S_2OCl$
	$C_{11}H_8N_2S_2Cl$	$C_{27}H_{11}N_3SOCl$
	$C_{14}H_8N_3S_2Cl$	
	Соединения, содержащие металлы	
	$C_{13}H_{10}NOClV$	$C_{12}H_{14}N_4OS_2ClNi$
	$C_{13}H_{10}N_3OClNi$	$C_{17}H_{16}N_2O_2S_2ClNi$
	$C_{15}H_8N_2OClNi$	$C_{24}H_{14}N_2S_2ClNi$
	$C_{14}H_{10}N_4OSClV$	$C_{25}H_{17}N_2S_2ClNi$
Самотлорская	Соединения, не содержащие металлы	
	$C_{10}H_8NSCl$	$C_{11}H_8N_2SOCl$
	$C_{10}H_7NSOCl$	$C_{12}H_8NS_2OCl$
	$C_{11}H_8N_2SOCl$	$C_{16}H_7N_2SOCl$
	$C_{13}H_7N_2SOCl$	$C_{17}H_7N_2SOCl$

Нативные (природные) хлорорганические соединения в нефти

По одной из гипотез ХОС в нефти могли образоваться в результате микробиологического синтеза при взаимодействии органических веществ с хлорид-ионами на начальной стадии формирования нефтяных месторождений. Известно, что в природе биотическое хлорирование органических веществ происходит в аэробных условиях при участии H_2O_2, образующегося под действием пероксидаз, выделяемых микроорганизмами, а абиотическое хлорирование осуществляется в результате окислительно-восстановительных реакций с участием системы Fe^{3+}/Fe^{2+}, но протекает в несколько раз медленнее [13]. В литературе на сегодняшний день уже описаны более 5000 галогенсодержащих органических соединений природного происхождения [14].

Микробиологическое хлорирование зависит от многих факторов, таких как: наличие хлорид-ионов, вид органического субстрата, температура и определенный вид микроорганизмов. Как правило, образование ХОС происходит в почвенной среде. Данные по образованию ХОС в пластовых условиях в литературе отсутствует. Следует отметить, низкую вероятность микробиологического хлорирования органических молекул в пластовых условиях, т.к. в большинстве случаев в анаэробных условиях протекает процесс дехлорирования ХОС с образованием хлорид-ионов [15]. Кроме того, пластовые температуры более 70°С губительны для пластовой микрофлоры. В рамках осадочно-миграционной теории происхождения нефти ХОС могут образовываться в результате термических и термокаталитических процессов превращений органических веществ на начальной стадии формирования нефтяных месторождений.

Установлено, что хлорсодержащие соединения в нефти в основном концентрируются в высокомолекулярных компонентах (асфальтенах), причем была обнаружена тесная взаимосвязь между содержанием асфальтенов и галогенов в нефти. В работах ОАО «ВНИИ НП» было показано, что содержание хлора в асфальтенах примерно в 10 раз больше, чем в исходной нефти [16, 17]. Результаты масс-спектрометрических анализов, проведенных в асфальтенах Арланской нефти, показали присутствие ХОС двух типов: содержащие никель и ванадий, и не содержащие металлы. Так, например, ХОС, идентифицированные в асфальтенах Самотлорской нефти, не содержат ванадий и никель (табл. 1).

Органические соединения хлора при фракционировании асфальтенов концентрируются преимущественно в полярных фракциях в виде поликонденсированных ароматических соединений с высокой степенью ароматичности и низким атомным соотношением водород: углерод [18–20]. Как видно из табл. 1, идентифицированные в асфальтенах соединения хлора имеют в своем составе атомы азота, обладающие основными свойствами, и это может свидетельствовать о наличии в исходной нефти хлоридных солей высокомолекулярных гетероциклических азотсодержащих соединений, разлагающихся или претерпевающих структурные изменения с образованием ХОС при термическом воздействии. Наличие органически связанных хлорид-ионов в нефти было установлено в работе [21] при определении путем экстракций содержания не извлекаемых хлорид-ионов в скважинных жидкостях нефтегазовых месторождений, расположенных в разных частях планеты. Последовательная экстракция исходных нефтей показала, что при

Таблица 2. Зависимость содержания ХОС в асфальтенах от элементного состава и кислотности пластовой воды [16, 22]

Месторождение нефти	Содержание ХОС в асфальтенах, мас. %	Элементный состав асфальтенов				pH пластовой воды
		C	H	S	N	
Ромашкинское	0.10–0.135	83.66	7.87	4.52	1.19	5.4
Самотлорское	0.07	85.93	9.19	1.76	1.69	8.2
Арланское	0.10–0.135	н/д				6.5

первом извлечении экстрагируется только часть хлоридов, содержащая катионы металлов (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}); второй и последующими экстракциями постепенно были выделены оставшиеся хлориды, в основном не содержащие катионов металлов. Данный дисбаланс между содержанием хлорид-ионов и катионов металлов может указывать на присутствие неметаллических хлоридов — гидрохлоридов высокомолекулярных гетероциклических азотсодержащих соединений.

Проведенные масс-спектрометрические исследования Северо-Африканской нефти, содержащей наиболее высокое количество неизвлекаемых хлоридов, показали присутствие в нефти гетероароматических соединений в основном с двумя атомами азота со степенью ненасыщенности от 10 до 15 и с числом атомов углерода от 20 до 35 [21]. Большое число атомов углерода в этих соединениях также указывает на наличие больших алкильных заместителей, которые придают гидрохлоридам гетероциклических азотсодержащих соединений сильное сродство к нефти и затрудняет удаление хлорид-ионов.

Содержание азота в нефти (в основном в смолистых ее веществах) по различным источникам может доходить до 1.7%. Однако, в работе [22] при изучении асфальтенов Самотлорского, Ромашкинского и Арланского месторождений нефти не было обнаружено прямой зависимости между содержанием ХОС и азота в асфальтенах (табл. 2). В асфальтенах самотлорской нефти, содержащих 1.69% азота, количество органических хлоридов было значительно меньше, чем в асфальтенах с меньшим содержанием азота. Вероятнее всего, это связано с физико-химическими показателями пластовых вод данных месторождений, в частности, с кислотностью и содержанием хлорид-ионов в пластовой воде. Как показывает практика, выделение хлороводорода при переработке нефти из месторождений, содержащих кислые пластовые воды, значительно больше, чем при перегонке нефти с нейтральными и щелочными пластовыми водами.

Ионную природу связи хлора с компонентами нефти объясняет еще тот факт, что после обработки частично обессоленной нефти раствором органической кислоты количество выделившегося хлороводорода при ее перегонке значительно ниже, чем после предварительной обработки щелочью. Из лабораторных исследований [16] следует, что после обработки образца Арланской нефти щелочью (NaOH), *n*-толуолсульфокислотой (*p*-TsOH) и комбинацией этих реагентов при перегонке наблюдалось снижение выделения коррозионно-агрессивного HCl на 55–93%. Эффективность удаления хлоридов при действии (*p*-TsOH) составила 83%, что существенно выше, чем щелочью (55%). Вероятнее всего, реакция щелочи с хлоридами высокомолекулярных гетероциклических азотсодержащих соединений, находящихся, в основном, в асфальтенах, обратима (схема 2). В то время как, при взаимодействии этих соединений с органической кислотой происходит вытеснение хлорид-ионов в воду с образованием органических солей азотсодержащих соединений, имеющих большее сродство к нефти (растворимость в нефти). Применение додецилбензолсульфоновой кислоты (DBSA) также показало высокую эффективность при обессоливании сырой нефти [21].

Хлориды высокомолекулярных соединений нефти при перегонке могут разлагаться и/или претерпевать структурные изменения в результате термического воздействия с образованием ХОС. Как было показано высшее (рисунок) для большинства образцов нефти отмечается наибольшее содержа-

$$[R_3NH]^+ Cl^-_{org} + NaOH_{aq} \rightleftharpoons [R_3NH]^+ OH^-_{org} + NaCl_{aq}$$

$$[R_3NH]^+ Cl^-_{org} + RC_6H_4SO_3H_{aq} \rightleftharpoons [R_3NH]^+ RC_6H_4SO^-_{3org} + HCl_{aq}$$

Схема 2. Вероятная схема образования хлорид-ионов в водной фазе при обработке нефти щелочью и органической кислотой (*p*-TsOH, DBSA).

ние ХОС во фракциях, выкипающих выше 350°C [10, 17], что дополнительно подтверждает теорию концентрирования природных хлорсодержащих соединений в высокомолекулярных компонентах нефти (асфальтенах). Сведения об установлении химической природы ХОС во фракциях нефти малочисленны, особенно это касается высококипящих ХОС со сложным молекулярным составом. Исследования генезиса нативного хлора в нефти осложнены многообразием конденсированных циклических структур, содержащих гетероатомы и металлы, что требует применения сложных инструментальных методов анализа. В единичных работах [23–26] по изучению ХОС в высококипящих фракциях нефти сообщается о присутствии хлораренов с различными функциональными группами (–NH_2, –COOH и др.). Следует отметить, что в основном хлорсодержащие соединения идентифицированы в остатках перегонки нефти или же в продуктах деструкции асфальтенов. В этой связи не совсем корректно говорить, что геохимическая природа хлора в нефти представлена только ХОС смол и асфальтенов; нужно иметь четкое понимание, какими методами и в каких продуктах были идентифицированы ХОС. Очевидно, что хлориды высокомолекулярных соединений нефти при перегонке могут разлагаться и/или претерпевать структурные изменения в результате термического воздействия с образованием ХОС, и выступать как дополнительный источник образования хлористого водорода в процессах переработки нефти. При этом вероятно образование низкомолекулярных соединений хлора, которые определяют неотъемлемый природный фон ХОС в нефти при анализе в промысловых лабораториях методами ГОСТ 52247-2004 «Нефть. Методы определения хлорорганических соединений». Основная же часть нативного хлора концентрируются в тяжелых фракциях перегонки нефти и в кубовом остатке.

Техногенные пути образования хлорорганических соединений в нефти

Техногенная природа хлорорганических соединений в нефти обусловлена, в основном, химическими реагентами, содержащими органические хлориды в своем составе. Процесс добычи, подготовки и транспортировки нефти неизбежно связан с применением химических реагентов. При этом подача реагентов осуществляется как постоянным дозированием, так и периодическими обработками. В настоящее время наблюдается тенденция роста ассортиментов и объемов производимых и потребляемых химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности. Регламентирующим документом по применению химических реагентов, для безопасного их использования в процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти, является ГОСТ Р 54567-2011 «Нефть. Требования к химическим продуктам, обеспечивающие безопасное применение их в нефтяной отрасли». Дополнительно в июле 2017 г. вступил в действие Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию (ТР ЕАЭС 045/2017)», по которому при изготовлении (производстве) и транспортировке нефти не допускается применение химических реагентов, содержащих ХОС. Следует отметить, что в ГОСТ Р 54567-2011 и ТР ЕАЭС 045/2017 не прописаны методики определения содержания ХОС в химических реагентах. На сегодняшний день существуют отдельные единичные методики по определению ХОС в химических реагентах [27–30], заключающиеся:

– в экстракции органическими растворителями химреагента с последующим хроматографическим или рентгенофлуоресцентным методом определения ХОС в экстракте;

– в изучении увеличения содержания ХОС во фракции нафты до и после добавления химического реагента в нефть.

Таблица 3. Хлорорганические соединения, идентифицированные в нефтяных фракциях

Наименование ХОС	Брутто формула	Температура кипения ХОС, °C	Фракции нефти, в которых идентифицированы ХОС
Четыреххлористый углерод	CCl_4	76.7	Нафта
Хлороформ	$CHCl_3$	61.2	Нафта
Дихлорметан	CH_2Cl_2	39.8	Нафта
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	$C_2H_2Cl_4$	146.2	Нафта
Гексахлорэтан	C_2Cl_6	187.0	Бензиновая
Трихлорэтан	$C_2H_3Cl_3$	74.1	Бензиновая
1,2-Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	83.5	Нафта
1,1-Дихлорэтан	$C_2H_4Cl_2$	57.2	Бензиновая
Тетрахлорэтилен	C_2Cl_4	121.0	Нафта, бензиновая, керосиновая, легкое дизельное топливо
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	87.2	Нафта, бензиновая, керосиновая, легкое дизельное топливо
1,1,1,3-Тетрахлорпропан	$C_3H_4Cl_4$	159.0	Бензиновая
1,2,3-Трихлорпропан	$C_3H_5Cl_3$	158.0	Бензиновая
1,2-Дихлорпропан	$C_3H_6Cl_2$	96.4	Нафта
2-Хлорпропан	C_3H_7Cl	36.5	Бензиновая
1,2,3-Трихлорпропен	$C_3H_3Cl_3$	145.0	Нафта
1-Хлорпропен	C_3H_5Cl	31.0	Бензиновая
2-Хлорпропен	C_3H_5Cl	22.6	Нафта
2,3-Дихлорбутан	$C_4H_8Cl_2$	116.0	Бензиновая
1,4-Дихлорбутан	$C_4H_8Cl_2$	161.0	Бензиновая
1,2,4-Трихлорбензол	$C_6H_3Cl_3$	213.5	Бензиновая
1,2-Дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$	183.0	Нафта, бензиновая
Бензилхлорид	C_7H_7Cl	179.3	Нафта
3-Хлор-2-метиланилин	C_7H_8NCl	117.0	Нафта, бензиновая, керосиновая, легкое дизельное топливо
4-Хлор-2-метиланилин	C_7H_8NCl	241.0	Дизельное топливо
5-Хлор-2-метиланилин	C_7H_8NCl	239.0	Нафта, бензиновая, керосиновая, легкое дизельное топливо
2,4-Дихлор-6-метиланилин	$C_7H_7NCl_2$	82–84	Нафта, бензиновая, керосиновая, легкое дизельное топливо
4-Хлор-3-метилбензойная кислота	$C_8H_7O_2Cl$	299.0	Нефтяной кокс
4-Хлор-2,3-диметилбензойная кислота	$C_9H_9O_2Cl$	–	Нефтяной кокс
4-Хлорфталевая кислота	$C_8H_5O_4Cl$	–	Нефтяной кокс
Дихлорнафталин поликарбоновые кислоты	–	–	Нефтяной кокс

В природной нефти легких ХОС нет, однако они могут привноситься в нефть в результате каких-либо геолого-технических мероприятий в скважине, либо после использования различных химических реагентов в процессе добычи, подготовки и транспортировки нефти. В основном это хлорсодержащие соединения, такие как хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорэтилен, дихлорэтан, трихлорэтилен и им подобные. Перечень индивидуальных ХОС, идентифицированных во фракциях нефти методами газовой хроматографией с электронозахватным детектором и ГХ/МС, представлен в табл. 3 [12, 24, 31–34]. В ней объединены данные из разных литературных источников, указывающих на обнаружение ХОС в различных фракциях нефти. Надо сказать, что закономерности

Таблица 4. Температура разложения ЧАС

ЧАС	Формула	Температура разложения, °C
Дистеарилдиметиламмоний хлорид	$[(R)_2(CH_3)_2N]^+Cl$ $R = C_{16}/C_{18}$	210
Гексадецилтриметиламмоний хлорид	$[(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N]^+Cl^-$	260
Алкилдиметилбензиламмоний хлорид	$[(R)(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)N]^+Cl^-$ $R = C_{12}/C_{14}$	200
Гексадецилтриметиламмоний бромид	$[(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N]^+Br^-$	270
Аллилтриэтиламмоний хлорид	$[(CH_2CH{=}CH_2)(C_2H_5)_3N]^+Cl^-$	240
Триэтилбензиламмоний хлорид	$[(C_2H_5)_3(C_6H_5CH_2)N]^+Cl^-$	240
Тетрабутиламмоний хлорид	$[(C_4H_9)_4N]^+Cl^-$	260
Тетраэтиламмоний иодид	$[(C_2H_5)_4N]^+I^-$	440
Тетраметиламмоний гексафторфосфат	$[(CH_3)_4N]^+PF_6^-$	500
Тетраэтиламмоний гексафторфосфат	$[(C_2H_5)_4N]^+PF_6^-$	430

между температурой кипения ХОС и температурой кипения фракций перегонки нефти не наблюдаются. Так, в более легких фракциях может оказаться ХОС с температурой кипения выше, чем температура кипения фракции нефти.

Влияние постоянно дозируемых в нефть химических реагентов легче прогнозировать и предотвращать нежелательные последствия. Аномальное увеличение содержание ХОС, фиксируемое в промысловых лабораториях, может происходить при отсутствии входного контроля химреагентов по параметру «массовая доля ХОС» или при применении периодических обработок. К таким периодическим обработкам можно отнести методы увеличения нефтеотдачи, технологические промывки скважин и удаление асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО) кислотами и/или углеводородными растворителями. Применение растворителей при обработке призабойных зон, промывке скважин и трубопроводов является одним из вероятных источников техногенных ХОС. Так, например, в рамках лабораторных исследований, проведенных сотрудниками ООО «РН-БашНИПИнефть» по изучению влияния дозировки и класса применяемых химических реагентов на увеличение массовой доли ХОС в нефти, было установлено, что растворители АСПО при дозировке 374 и 1088 мг/л приводили к увеличению содержания ХОС в нефти на 3 ppm [35]. Увеличение содержания ХОС в нефти после добавления химического реагента говорит о присутствии значительного количества ХОС в реагенте. Причиной этого может служить применение в растворителях АСПО запрещенных хлорорганических растворителей, известных своей высокой растворяющей способностью, или применение некачественных компонентов растворителей, а также отсутствие контроля качества на выпускаемую продукцию. Как показывают исследования, проведенные специалистами ООО «ГЦСС Нефтепромхим» [36, 37], большинство химических растворителей содержат в своем составе ХОС. Из проверенных четырнадцати сольвентов, шесть оказались загрязнены ХОС вне зависимости от классификации по чистоте («ч.», «ч.д.а» и «х.ч.»). В связи с этим, производителям нефтепромысловой химии рекомендуется осуществлять входной контроль химических реактивов по параметру «массовая доля ХОС».

Кроме того, с 01 января 2021 г. вступило в силу изменение № 1 к ГОСТ Р 54567-2011, по которому химические реагенты не должны содержать в своем составе ЧАС (класс поверхностно-активных веществ, обладающих эмульгирующими, ингибирующими и бактерицидными свойствами [38]), способных разлагаться с образованием ХОС.

Как показывают термогравиметрические исследования [39], соли ЧАС разлагаются при нагревании [40] (табл. 4) и температура их разложения зависит от симметрии катиона, природы аниона и катиона [41, 42]. Так, соли с высокосимметричным катионом более стабильны, нежели с несимме-

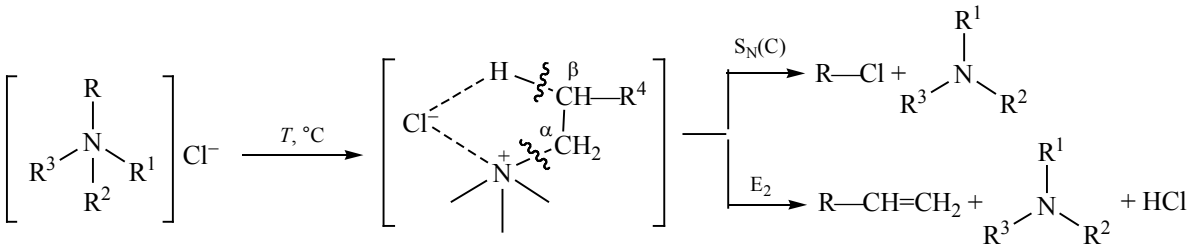


Схема 3. Вероятные механизмы термической деструкции хлоридов четвертичного аммония.

тричным. Термостабильность галогеновых солей четвертичного аммония уменьшается в ряду: $I^- > Br^- >> Cl^- > F^-$.

Начальная стадия термического разложения ЧАС может протекать по двум возможным механизмам: нуклеофильное замещение при четвертичном азоте $S_N(C)$ и β-элиминирование (E_2) (схема 3). Термическая деструкция ЧАС по механизму β-элиминирования осуществляется при одновременном гетеролитическом разрыве связей C_β–H и C_α–N^+, а деструкция по механизму нуклеофильного замещения – разрывом связи C_α–N^+ и образованием ХОС. При отсутствии β-водородного атома, в случае метильных и бензильных заместителей при атоме азота, реакция β-элиминирования невозможна и процесс протекает как реакция нуклеофильного замещения. Следует отметить, что термический распад ЧАС при более низких температурах (до 300°C) предпочтительно протекает по механизму нуклеофильного замещения, при более высоких – по механизму β-элиминирования:

Принято считать, что ЧАС ($[RR^1R^2R^3N]^+X^-$) – прекурсоры ХОС. Однако без уточнения структуры данное утверждение не совсем корректно, т.к. только хлориды ($X^- = Cl^-$) четвертичного аммония разлагаются с образованием ХОС. Максимальная рабочая температура для большинства поверхностно-активных веществ на основе хлоридов четвертичного аммония составляет 150°C, а температура разложения с образованием ХОС не превышает 260°C, и в связи с этим данные соединения могут служить дополнительным источником образования ХОС при переработке нефти.

Другим потенциальным источником образования ХОС является применение кислотных составов для повышения эффективности разработки карбонатных коллекторов. В большинстве случаев основной компонент кислотных составов – соляная кислота, содержащая специальные добавки.

С одной стороны, использование различных добавок позволяет замедлить кислотную коррозию материалов, исключить выпадение вторичных осадков, предотвратить образование стойких водонефтяных эмульсий и повысить эффективность кислотных обработок. С другой стороны, применение добавок способствует образованию *in situ* ХОС в кислотных составах. В работе [43] по результатам лабораторных исследований было установлено, что большинство кислотных составов содержат ХОС, представленные, в основном, хлорпроизводными парафинов и аминопарафинов. Так, присутствие хлорпарафинов может быть связано с продуктами взаимодействия соляной кислоты с примесью, содержащейся в используемом ингибиторе, или применением кислоты, полученной из абгазного хлористого водорода, являющимся побочным продуктом хлорорганических производств, содеращим примеси органически связанного хлора. Основные примеси абгазного хлористого водорода представлены изомерами моно-, ди- и трихлорпропанов, хлорпроизводными этана, тетрахлорметаном, хлороформом, хлорбензолом и хлорбутенами [44]. Возможная же причина регистрации хлорпроизводных аминопарафинов связана с применением ингибиторов коррозии в кислотных составах.

Техногенная природа ХОС в результате применения кислотных составов обусловлена также взаимодействием соляной кислоты с самой нефтью при проведении солянокислотных обработок при разработке карбонатных коллекторов. По результатам проведенных экспериментов [45] и по оценке влияния солянокислотных обработок на процесс

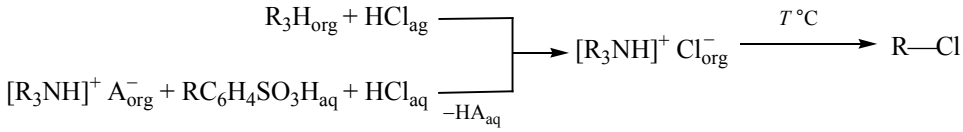


Схема 4. Вероятные механизмы образования гидрохлоридов высокомолекулярных азотсодержащих соединений в нефти при солянокислотных обработках.

образования ХОС в нефти были сделаны следующие выводы: ароматические и непредельные углеводороды нефти, в отличие от алифатических соединений, более склонны к образованию ХОС. Соединения, содержащие гидроксильные группы, также могут реагировать с соляной кислотой с образованием ХОС. Кроме того, содержание ХОС в нефти при кислотных обработках зависит как от концентрации кислоты и температуры, так и от типа породы [41].

Другой немаловажный фактор образования ХОС – наличие в нефти высокомолекулярных гетероциклических азотсодержащих соединений [46], способных образовывать соли при взаимодействии с соляной кислотой (схема 4).

Хлоридные соли неметаллов [21] редко упоминаются в литературе, а их происхождение и наличие в сырой нефти, особенно в тяжелой, практически не обсуждается. Данные соли практически не удаляются при промывке водой и при термическом воздействии могут привести к образованию ХОС. Кроме того, возможно электрофильное присоединение HCl к неароматическим циклическим и гетероциклическим соединениям, входящими в состав асфальто-смоло-парафиновых фракций нефти, по кратным связям [47, 48].

Таким образом, образование ХОС в нефти при солянокислотных обработках зависит как от присутствия природных реакционноспособных соединений самой нефти, так и от введенных химических реагентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В сырой нефти в основном присутствуют два типа ХОС, один из которых является природным неотъемлемым компонентом сырой нефти, а другой представляет собой хлорсодержащие нефтепромысловые реагенты, применяемые на различных этапах добычи, транспортировки и подготовки нефти, а также продукты их термических и химических превращений.

Природные (нативные) ХОС в нефти представлены в основном органическими солями, содержащими хлорид-ионы, и хлорсодержащими лигандами в металлических комплексах, входящими в состав смолисто-асфальтеновых веществ. Их содержание зависит от природы нефти и физико-химических свойств пластовых вод. В нативных органических хлоридах нефти атом хлора находится не в ковалентном, а в ионном состоянии, но при перегонке они могут разлагаться или претерпевать структурные изменения в результате термического воздействия с образованием ХОС. При этом вероятно формирование низкомолекулярных соединений хлора, которые перераспределяются по фракциям нефти, а не крекированные ХОС в основном концентрируются в остатке после перегонки.

Основной вклад содержания хлорорганических соединений при их аномальных проявлениях в объеме партии нефти, фиксируемых в промысловых лабораториях, связан с техногенным характером – применением химических реагентов, содержащих ХОС/прекурсоры ХОС, и с использованием солянокислотных составов для интенсификации притока нефти. Наличие ХОС в химических реагентах обусловлено в основном нарушением технологии производства нефтепромысловых реагентов и/или отсутствием контроля качества выпускаемой продукции по содержанию ХОС.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бадамшин Александр Георгиевич, Scopus Author ID: 55790006700, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2963-0853

Носов Василий Викторович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4711-4489.

Пресняков Александр Юрьевич, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9250-1261

Волошин Александр Иосифович, д.х.н., Scopus Author ID: 7102741013, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2717-5930

Невядовский Евгений Юрьевич, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7963-3841

Докичев Владимир Анатольевич, д.х.н., проф., Scopus Author ID: 6603864276, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0150-4628

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И.* Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. 236 с.
2. *Ma R., Zhu J.H., Wu B.C., Xue J.X.* Distribution and hazards of organic chlorides in crude oil andits distillates // Petroleum Refinery Engineering. 2016. V. 46. № 4. P. 60–64.
3. *Денисов Е.Т., Покидова Т.С.* Реакционная способность алкилгалогенидов в реакциях согласованного молекулярного распада (обзор) // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 113–124. https://doi.org/10.7868/S002824211802-001X [*Denisov E.T., Pokidova T.S.* Reactivity of alkyl halides in concerted molecular decomposition reactions (Review) // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. P. 163–173. https://doi.org/10.1134/S0965544118030076]
4. *Xiaohui L, Bencheng W, Jianhua Z.* Hazards of organic chloride to petroleum processing in chinese refineries and industrial countermeasures // Progress Petrochem Sci. 2018. V. 2. № 3. P. 204–207. PPS.000539. https://doi.org/10.31031/PPS.2018.02.000539
5. *Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н.* Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии. Учебное пособие. М.: Машиностроение, 2011. 436 с.
6. *Medvedeva M.L., Gorelik A.A.* Corrosion and protection of atmospheric rectification towers during an increase in the corrosivity of crude oil // Protection of Metals. 2002. V. 38. № 5. P. 497–499. https://doi.org/10.1023/A:1020367300919
7. *Gutzeit J.* Effect of organic chloride contamination of crude oil on refinery corrosion. Houston: TX: NACE International, 2000. Paper 00694.
8. *Sun A., Fan D.* Prediction, monitoring, and control of ammonium chloride corrosion in refining processes. San Antonio: TX: NACE International., 2010. Paper 10359.
9. *Wu B., Li Y., Li X., Zhu J., Ma R., Hu Sh.* Organochlorine compounds with low boiling point in desalted crude oil: identification and conversion // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 6. P. 6475–6481. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00205
10. *Миллер В.К., Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Корнеева Г.А.* Природа хлорорганических соединений в нефти и нефтяных фракциях // Технологии нефти и газа. 2020. № 6. С. 3–10. https://doi.org/10.32935/1815-2600-2020-131-6-3-10
11. *Глаголева О.Ф., Капустин В.М.* Повышение эффективности процессов подготовки и переработки нефти (обзор). Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 745–754. https://doi.org/10.31857/S002824212006009X [*Glagoleva O.F., Kapustin V.M.* Improving the efficiency of oil treating and refining processes (Review)] // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. P. 1207–1215. https://doi.org/10.1134/S0965544120110092]
12. *Li X., Wu B.* Understanding to the composition and structure of organic chlorides in petroleum and its distillates // Pet. Sci. Technol. 2019. V. 37. P. 119–126. https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1514407
13. *Водяницкий Ю.Н., Макаров М.И.* Хлорорганические соединения и биогеохимический цикл хлора в почвах (обзор) // Почвоведение. 2017. № 9. С. 1065–1073. https://doi.org/10.7868/S0032180X17090118. [*Vodyanitskii Y.N., Makarov M.I.* Organochlorine compounds and the biogeochemical cycle of chlorine in soils: A review // Eurasian Soil Sci. 2017. V. 50. № 9. P. 1025–1032. https://doi.org/10.1134/S1064229317090113]
14. *Gribble G.W.* Newly discovered naturally occurring organohalogens // Arkivoc. 2018. Part I. P. 372–410. https://doi.org/10.24820/ark.5550190.p010.610
15. *Atashgahi S., Liebensteiner M.G., Janssen D.B., Smidt H., Stams A.J.M., Sipkema D.* Microbial synthesis and transformation of inorganic and organic chlorine compounds // Frontiers in Microbiology. 2018. V. 9. Article 3079. P. 1–22. https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.03079
16. *Хуторянский Ф.М.* ХОС. Распределение по фракциям и способы удаления из нефти на стадии ее подготовки к переработке // Мир нефтепродуктов. 2002. № 4. С. 9–13.
17. *Хуторянский Ф.М.* Хлорорганические соединения в нефти. История вопроса и проблемы настоящего // Мир нефтепродуктов. 2002. № 3. С. 6–7.
18. *Kaminski T.J., Fogler H.S., Wolf N., Wattana P., Mariral A.* Classification of asphaltenes via fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics //

Energy Fuels. 2000. V. 14. № 1. P. 25–30. https://doi.org/10.1021/ef990111n
19. *Ganeeva Y.M., Yusupova T.N., Romanov G.V.* Asphaltene nano-aggregates: structure, phase transitions and effect on petroleum systems // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. P. 993–1008. https://doi.org/10.1070/RC2011v080nl0ABEH004174
20. *Juyal P., Merino–Garcia D., Andersen S.* Effect on molecular interactions of chemical alteration of petroleum asphaltenes // Energy Fuels. 2005. V. 19. № 4. P. 1272–1281. https://doi.org/10.1021/ef050012b
21. *Huang K.G., Zhu Y.A.* Characterization of nonmetal chloride salts and their removal from crude oil // ACS Symp. Ser. 2019. V. 1320. P. 311–326. https://doi.org/10.1021/bk-2019-1320.ch012
22. *Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М.* Технология обессоливания нефти на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: Химия, 1985. 168 с.
23. *Lv J.-H., Wei X.-Y., Wang Y.-H., Wang T.-M., Liu J., Zhang D.-D., Zong Z.-M.* Characterization of condensed aromatics and heteroatomic species in Yanshan petroleum coke through ruthenium ion-catalyzed oxidation using three mass spectrometers // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 61758–61770. https://doi.org/10.1039/C6RA09194F
24. *Lv J.-H., Wei X.-Y., Qing Y., Wang Y.-H., Wen Z., Zhu Y., Wang Y.-G., Zong Z.-M.* Insight into the structural features of macromolecular aromatic species in Huolinguole lignite through ruthenium ion-catalyzed oxidation // Fuel. 2014. V. 128. P. 231–239. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.007
25. *Liu H.Q., Wen H., Wen F.Q.* Qualitative and quantitative analysis of organic chlorides in gasoline by GC–ECD // Chin. J. Anal. Lab. 2016. V. 8. № 35. P. 945–949.
26. *Li X., Wu B., Zhu J.* Characterization of organic chlorides from atmospheric residue of crude oil: Part I. Gas chromatography–mass spectrometry // Sci. Fed. J. Pet. 2018. № 2. P. 1–7.
27. *Григорьев А.В., Леванова О.В., Тюменцев М.С., Фролова А.В., Лестев А.Е., Ризванова Г.Д.* Определение хлорорганических соединений в химических реагентах, применяемых при добыче, транспортировке и переработке нефти, рентгенофлуоресцентным методом // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2021. № 1. С. 6–11.
28. ФР.1.31.2020.38044 «СТО 34658018-002-2020 «Методика (метод) измерений. Определение содержания органических хлоридов (ОХ) в нефтепромысловых химреагентах, нефти, нефтепродуктах и нефтепромысловых жидкостях методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии».
29. ФР.1.31.2018.29025 «Химические продукты. Определение массовой доли легколетучих хлорорганических соединений хроматографическим методом. Методика (метод) измерений».
30. *Лестев А.Е., Фролова А.В.* Способ подготовки проб нефтепромысловых химреагентов для определения хлорорганических соединений и органически связанного хлора // Патент РФ № 2713166. 2020.
31. *Shi J.G., Yang D.F., Han J.H.* Qualitative and quantitative analysis for organic chlorides in naphtha // Petroleum Processing and Petrochemicals. 2013. V. 44. № 8. P. 85–89. (in Chinese)
32. *Ma R., Zhu J.H., Wu B.C., Li X.H.* Distribution, qualitative and quantitative of chlorides in distillates of SL crude oil // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 1. P. 374–378. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02527
33. *Wu B.C., Li Y.F., Li X.H., Zhu J.H.* Distribution and identification of chlorides in distillates from YS crude oil // Energy Fuels. 2015. V. 29. № 3. P. 1391–1396. https://doi.org/10.1021/ef502450w
34. *Подлеснова Е.В., Ботин А.А., Дмитриева А.А., Вартапетян А.Р., Леонтьева С.А.* Хроматографический метод определения хлорорганических соединений в нефти // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 5. С. 581–587. https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/1173
35. *Носов В.В., Пресняков А.Ю., Бадамшин А.Г., Невядовский Е.Ю., Волошин А.И., Докичев В.А.* Хлорорганические соединения в нефти: проблемы и решения // Нефтяное хозяйство. 2021. № 4. С. 110–113. https://doi.org/10.24887/0028-2448-2021-4-110-113
36. *Фролова А.В., Лестев А.Е., Миронова Е.В., Ризванова Г.Д., Богомолов П.А.* Оценка содержания хлорорганических соединений в химических реактивах, применяемых в производственных процессах добычи, подготовки и транспортировки нефти // Инженерная практика. 2020. № 9. С. 67–69.
37. *Лестев А.Е., Миронова Е.В., Богомолов П.А., Ившин Я.В., Межевич Ж.В.* Кулонометрический анализ содержания хлорорганических соединений в промышленно выпускаемых химических реактивах // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. № 11. С. 23–27.
38. *Угрюмов О.В., Ившин Я.В.* Азотфосфорсодержащие ингибиторы коррозии нефтепромыслового оборудования. Казань: КГУ. 2009. 213 с.
39. *Barbosa R., Souza D.D., Araújo E.M., Mélo T.J.A.* Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais. Parte I // Cerâmica. 2010. V. 56. P. 376–380. https://doi.org/10.1590/S0366-69132010000400010
40. *Синёв А.В.,. Девяшин Т.В, Кунакова А.М., Сайфутдинова Л.Р., Усманова Ф.Г., Крикун А.Н., Лестев А.Е.* Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в

результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений // PRONEФТЬ. Профессионально о нефти. 2019. № 4(14). С. 63–69. https://doi.org/10.24887/2587-7399-2019-4-63-69

41. *Zhuravlev O.E., Nikol'skii V.M., Voronchikhina L.I.* Thermal stability of quaternary ammonium hexafluorophosphates and halides // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 6. P. 824–830. https://doi.org/10.1134/S1070427213060062
42. *Voronchikhina L.I., Zhuravlev O.E., Verolainen N.V., Krotova N.I.* Effect of the cation structure on the thermal stability of ionic liquids, quaternary ammonium tetrachloroferrates(III) // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. № 6. P. 1314–1318. https://doi.org/10.1134/S1070363216060153
43. *Козлов С.А., Фролов Д.А., Кузьмина Е.П., Кириллов А.С., Коновалов В.В., Склюев П.В., Алексеева Н.И.* Установление причин образования хлорорганических соединений в товарной нефти // Нефтепромысловое дело. 2019. № 5 (605). С. 64–69. https://doi.org/10.30713/0207-2351-2019-5(605)-64-69
44. *Зелинская Е.В.* Комплексное устойчивое управление отходами. Химическая и нефтехимическая промышленность: учебное пособие. М.: Издательский дом Академии естествознания, 2016. 458 с.
45. *Татьянина О.С., Абдрахманова Л.М., Судыкин С.Н., Жилина Е.В.* Оценка влияния соляной кислоты на процесс образования хлорорганических соединений в нефти // Сб. науч. Трудов. ТатНИПИнефть. 2017. С. 363–369.
46. *Ok S., Rajasekaran N., Sabti M.A., Joseph G.A.* Спектроскопический анализ асфальтенов нефти на молекулярном уровне // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 520–528. https://doi.org/10.31857/S0028242120040115 [*Ok S., Rajasekaran N., Sabti M.A., Joseph G.A.* Spectroscopic analysis of crude oil asphaltenes at molecular level // Petrol. Chemistry. V. 60. P. 802–809. https://doi.org/10.1134/S0965544120070117]
47. *Chang C.-L., Scott F.H.* Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 2. Study of theasphaltene-amphiphile interactions and structures using fourier transform infrared spectroscopy and small-angle X-ray scattering techniques // Langmuir. 1994. V. 10. P. 1758–1766. https://doi.org/10.1021/la00018a023
48. *Давлетшина Л.Ф., Толстых Л.И., Михайлова П.С.* О необходимости изучения особенностей поведения углеводородов для повышения эффективности кислотных обработок скважин // Территория нефтегаз. 2016. № 4. С. 90–96.

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 788–795

УДК 665.777.4

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБРАБОТОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТА «УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ–НЕФТЯНОЙ КОКС»

© 2021 г. В. В. Чесноков[1,*], А. С. Чичкань[1,], В. Н. Пармон[1]**

[1] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия*
[*]*E-mail: chesn@catalysis.nsk.su*
[**]*E-mail: AlexCsh@yandex.ru*

Поступила в редакцию 14 июля 2021 г.
После доработки 13 сентября 2021 г.
Принята к публикации 18 октября 2021 г.

Проведено коксование гудрона и смеси «углеродные нанотрубки–гудрон» (УНТ–гудрон) в автоклаве при температурах 400–550°C. С помощью методов рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и измерения удельного электрического сопротивления (УЭС) исследованы свойства полученного нефтяного кокса и композита «УНТ–нефтяной кокс» в том числе после прокаливания в инертной среде при температурах 1000–1100°C. Установлено, что при коксовании смеси «2.5% УНТ–гудрон» нефтяной кокс оказывается армированным УНТ. Окристаллизованность композита «УНТ–нефтяной кокс» незначительно увеличена по сравнению с нефтяным коксом. Показано, что по сравнению с УЭС нефтяного кокса для композита «2.5% УНТ–нефтяной кокс» наблюдается его уменьшение более, чем на порядок. После высокотемпературных (1000–1100°C) прокалок различие в УЭС между нефтяным коксом и композитом «2.5% УНТ–нефтяной кокс» резко снижается. Нивелирование этого различия объясняется уменьшением УЭС непосредственно нефтяного кокса, которое приближается к УЭС углеродных нанотрубок. Установлено, что после высокотемпературных прокалок происходит также уменьшение содержание серы в композите «УНТ–нефтяной кокс», которое превышает аналогичное снижение для нефтяного кокса.

Ключевые слова: нефтяной кокс, углеродные нанотрубки, коксование, электрическое сопротивление, сера

DOI: 10.31857/S0028242121060046

Сырьем для коксования обычно служат тяжелые остатки вакуумной дистилляции нефти (гудрон, газойль) и остатки вторичной переработки: каталитического крекинга (тяжелый газойль), производства масел (деасфальтизат), тяжелых смол пиролиза производства олефинов. Тяжелые нефтяные остатки представляют собой системы, состоящие из наборов так называемых сложных структурных единиц (ССЕ), элементами которых являются надмолекулярные структуры и окружающие их области – сольватокомплексы. Последние представляют собой соединения с более низкой молекулярной массой (полициклические ароматические углеводороды, парафины), менее склонные к межмолекулярным взаимодействиям. Тяжелые остатки содержат, кроме углерода и водорода, еще и гетероатомы: серу, кислород, азот и в меньших количествах металлы – ванадий, никель, кобальт, железо и др. [1].

Гудрон – тяжелое нефтяное остаточное сырье, отличающееся повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, серы, тяжелых металлов. Наиболее экономичным процессом его переработки является коксование; этот процесс характеризуется получением не только нефтяного кокса, но и дистиллятных фракций [2].

Нефтяной кокс используют для получения анодной массы в производстве алюминия, в сталеплавильной промышленности. Сырой кокс малопригоден в производстве анодов вследствие высокого содержания летучих веществ, незначительной

электропроводности (высокого удельного сопротивления), низкой плотности и механической прочности [3]. Для подготовки нефтяного кокса к использованию в производстве электродов его необходимо прокалить при температурах 1100–1300°C [4], в результате чего удаляется влага, летучие вещества, происходит усадка и уплотнение структуры, формируется кристаллическая решетка, значительно повышается тепло- и электропроводность. Коксы прокаливают во вращающихся трубчатых печах. Бурное выделение газов вызывает разрывы и раздвижку плоскостей, что сопровождается временным разупорядочиванием структуры вблизи 700°C. Наибольшее уменьшение объема соответствует максимуму выделения летучих веществ [5]. При температурах выше 800°C усиливается разложение углеводородов на водород и пиролитический углерод. Последний имеет способность откладываться в порах кокса, что способствует его уплотнению. При нагревании кокса до 1250±50°C количество остаточного водорода снижается до < 0.1%. Двухмерные структуры графита с потерей боковых связей становятся более подвижными и начинают упорядочиваться в трехмерные кристаллиты [6, 7].

Уменьшение УЭС при термообработке – общее свойство всех углеродных материалов. УЭС антрацитов, нефтяного кокса и древесного угля, прокаленных при 1200–1250°C, имеют близкие значения [5]. Начальное УЭС кокса формируется при 600°C в результате выделения летучих веществ и удаления периферийных атомов водорода. После прокалки кокса при температуре 800°C значение УЭС резко падает до 10^{-3} Ом·м [8].

При прокаливании кокса происходит также частичное удаление из его состава серы. В нефтяных коксах сера связана в виде различных соединений, отличающихся по своей термической устойчивости. Наиболее трудно происходит удаление термически стойких соединений с тиофеновой связью [9].

В работе [10] получены интересные результаты по упрочнению углеродных волокон, полученных из изотропного нефтяного пека, с помощью добавки в них однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Добавка 5 мас. % ОУНТ к углеродному волокну позволила повысить прочность, модуль упругости и электропроводность на 90, 150 и 340% соответственно. Поэтому для улучшения свойств нефтяного кокса интересно было его модифицировать УНТ, которые обладают уникальными механическими свойствами, сочетая высокую прочность с высокой упругостью. В частности, известно [11], что УНТ обладают высокой электропроводностью и способны выдерживать высокие плотности тока без разрушения из-за тепловыделения и электромиграции атомов. Кроме того, нанотрубки могут выступать в качестве зародышей роста новой фазы нефтяного кокса из гудрона [12, 13].

Цель настоящей работы – исследование влияния высокотемпературной прокалки на свойства композита «УНТ–нефтяной кокс».

С практической точки зрения в перспективе целью нашей работы является получение игольчатого кокса. Так как сырьем для коксования является гудрон, получающийся нефтяной кокс (полупродукт игольчатого кокса) требует всесторонней характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модифицирующей добавки использовали УНТ, синтезированные разложением пропан-бутановой смеси на катализаторе Fe–Co–Mo/Al_2O_3 при 700°C [14, 15]. Внешний диаметр трубок находился в пределах 7–26 нм, предпочтительно 8–12 нм. Длина УНТ достигала 10 мкм.

Процесс коксования проводили в автоклаве при температурах 400–550°C и давлении 0.5–1.0 МПа. Описание автоклава было представлено ранее в работе [11]. Избыточное давление регулировали краном-сбросом. В корзинку для образца загружали навеску гудрона массой около 16 г как без УНТ, так и с УНТ (0.4 г). Внутренний объем автоклава 300 мл. Автоклав помещали в печь и нагревали до требуемой температуры реакции и выдерживали в течение 2–3 ч.

В экспериментах использовали гудрон Омского НПЗ. Элементный и фракционный составы использованного гудрона представлены в работе [16]. Содержание серы составляло 1.5 мас. %.

В ходе реакции и после нее в продуктах реакции определяли содержание серы и серосодержащих компонентов. Анализ компонентов газовой фазы проводилит на хроматографе Кристалл-2000М («Хроматек», Россия). Для анализа H_2S, COS, SO_2, H_2, O_2, CO_2 и CH_4 применяли пламенно-фо-

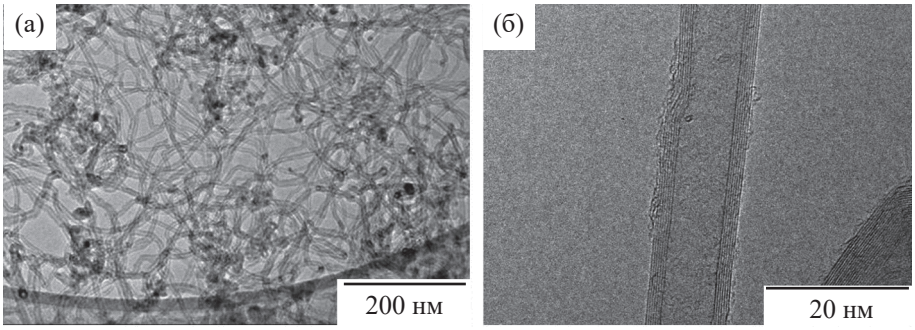


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки УНТ (а) и фрагмента углеродной наноразмерной трубки (б) при высоком разрешении.

тометрический детектор (ПФД). Компоненты газовой смеси разделяли на насадочной колонке (уголь СКТ, 2 мм × 1.5 м) при концентрациях 0.5–5 мас. % и на насадочной колонке, заполненной твердым носителем (Hayesep Q + 0.9% PTMSP, 2 мм × 3 м) при концентрациях менее 0.5 мас. %.

Определение элементного состава жидкой и твердой фазы проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'X. Для возбуждения флуоресцентного излучения использовали рентгеновскую трубку с анодом из родия (Rh). Процентное (в мас. %) содержание элементов оценивали с помощью программы для бесстандартного анализа UniQuant. Порошкообразной образец предварительно измельчали до гомогенного мелкодисперсного состояния в агатовой ступке. При анализе как порошкообразного, так и жидкого (вязкого) образца навеску помещали в кассету для анализа жидкостей и порошков, закрытую полипропиленовой пленкой «spectrolenesix» толщиной 6 мкм, прозрачной для рентгеновского излучения.

Фазовый состав образцов исследовали рентгенографическим методом. Дифракционные данные были получены на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием излучения CuK_α с длиной волны 1.54184 Å сканированием по точкам. Фазовый анализ проводили с использованием баз дифракционных (PC-PDF) и структурных (ICSD) данных. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили, используя интегральную ширину пиков по формуле Селякова–Шеррера.

Гудрон является вязким веществом, и перемешивание его с УНТ является сложной задачей. Поэтому авторы предварительно нагревали гудрон до температуры 70–90°C. После чего он переходил в жидкое маловязкое состояние. УНТ перед добавлением в гудрон диспергировали в аналитической мельнице IKA A11 basic.

Синтезированный кокс представлял собой монолитную массу с крупными порами. Образцы кокса для измерения УЭС предварительно измельчали и запрессовывали в кварцевую трубку с внутренним диаметром 1.2 мм. Сами измерения УЭС кокса проводили 4-х точечным способом с использованием прибора Keysight b2902a в области линейной зависимости тока через образец от приложенного напряжения. Для всех образцов ток через образец составлял 1 мА.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использовали многостенные углеродные нанотрубки (УНТ). Морфологию УНТ исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Электронно-микроскопические снимки УНТ, использовавшихся в настоящей работе, представлены на рис. 1а, б.

Содержание углеродных нанотрубок в материале около 97%. Их насыпная плотность составляет 0.08–0.1 г/см^3.

Проведено коксование гудрона при температурах 400–550°C в отсутствие и с добавкой УНТ. В табл. 1 представлены данные по влиянию добавки

Таблица 1. Влияние добавки УНТ на выход кокса, образующегося при коксовании гудрона при температурах 400–550°C

Сырье	Температура коксования, °C			
	400	450	500	550
	Выход кокса, мас. %			
Гудрон	30	28	26	25
2.5% УНТ–гудрон	29[a]	27[a]	25[a]	24[a]

[a] Выход «чистого» кокса без учета содержания УНТ в композите «УНТ–кокс».

Таблица 2. Зависимости содержания серы в нефтяном коксе и композите «УНТ–нефтяной кокс» от температуры коксования и наличия добавки УНТ. В опытах давление в автоклаве поддерживалось 1 МПа

Образец	Температура коксования, °C			
	400	450	500	550
	Концентрация серы, мас. %			
Нефтяной кокс (из гудрона)	1.30	1.28	1.24	1.18
Композит 2.5% УНТ–кокс[a]	1.28	1.20	1.14	1.06

[a] Данные представлены из расчета, что вся сера композита содержится в нефтяном коксе.

УНТ на выход кокса, образующегося при коксовании гудрона при этих температурах. Видно, что добавка УНТ к гудрону приводит к незначительному уменьшению выхода кокса.

Основные газообразные углеводородные продукты процесса термолиза гудрона – метан, этан и пропан. Анализ газообразных продуктов коксования гудрона при температурах 400–550°C показывает, что в продуктах содержится значительное (1.5–2.0 мас. %) количество серосодержащих газов – H_2S и COS.

В табл. 2 представлены зависимости содержания серы в нефтяном коксе и композите «УНТ– нефтяной кокс» от температуры коксования и наличия добавки УНТ при температурах 400–550°C в течение 3 ч. Сами УНТ серы не содержат.

Из табл. 2 видно, что увеличение температуры коксования приводит к уменьшению концентрации серы, как в нефтяном коксе, так и в композите «УНТ–нефтяной кокс». Анализ влияния добавки УНТ к гудрону на последующее содержание серы в твердых продуктах показал, что при температуре 400°C композит «УНТ–нефтяной кокс», полученный из смеси «2.5% УНТ–гудрон», содержит немного меньше серы, чем кокс, полученный из чистого гудрона. Очевидно, при этой температуре УНТ вносят незначительный вклад в сероочистку нефтяного кокса. Повышение температуры коксования от 400 до 550°C приводит к увеличению этой разницы.

Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что получающийся при коксовании гудрона нефтяной кокс неоднороден. Так, на дифрактограмме образцов нефтяного кокса видно, что пик 002 фазы графита (при 26°) асимметричен, он имеет плечо в области меньших углов, обозначающее принадлежность к менее графитизированной углеродной фазе (рис. 2).

Графитизированная часть нефтяного кокса содержит кристаллиты, имеющие близкие размеры и представляющие собой пакеты из параллельных слоев полиареновых сеток (плоскостей). Все образцы содержат турбостратный графит. После коксования гудрона при температуре 550°C размеры кристаллитов составляют, в нм: длина плоскостей $L_a = 2.7$, толщина пакетов $L_c = 1.6$, межплоскостное расстояние 0.3439 нм. Кристаллиты графита сое-

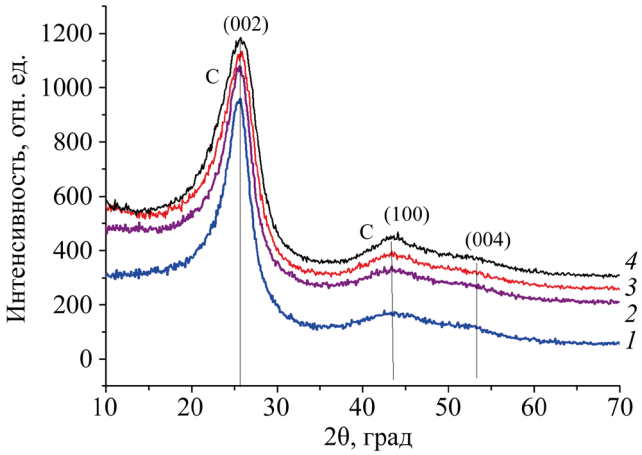


Рис. 2. Дифрактограммы образцов нефтяного кокса, полученных при коксовании гудрона при различных температурах: *1* – 400°C, *2* – 450°C, *3* – 500°C, *4* – 550°C; C – фазы графита.

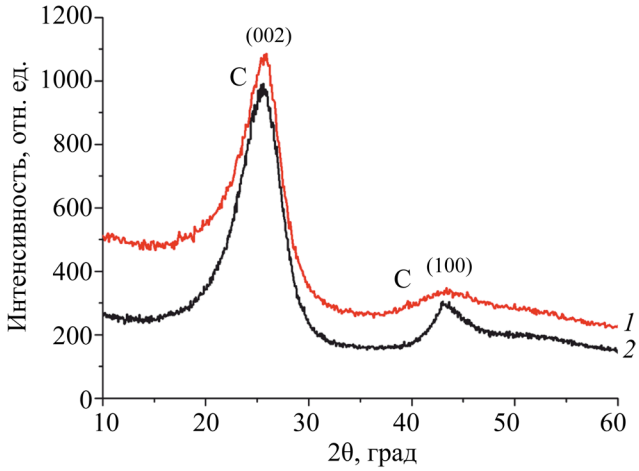


Рис. 3. Дифрактограммы исходного нефтяного кокса, полученного при коксовании гудрона при 550°C (*1*), и нефтяного кокса после прокалки при 1000°C (*2*); C – фазы графита.

динены между собой, вероятно, алкилированными полициклическими ароматическими углеводородами с более низкой молекулярной массой и кристаллличностью.

Зависимость свойств нефтяного кокса от температуры прокалки

Исследовано изменение структуры и свойств нефтяного кокса после прокалки его при 1000°C в инертной среде в течение 2 ч. Масса нефтяного кокса при прокалке уменьшается примерно на 4–5 мас. %. Согласно литературным данным, указанным во введении, удаляются также летучие вещества и частично гетероатомы (сера и азот); происходит карбонизация аморфной компоненты нефтяного кокса. После прокалки в инертной среде при температуре 1000°C форма дифракционного пика 002 становится более узкой и симметричной (рис. 3).

Дальнейший анализ дифрактограмм, представленных на рис. 3, показал, что за счет образования дополнительного менее окристаллизованного кокса межплоскостное расстояние d_{002} не уменьшается, а увеличивается с 0.3439 до 0.3469 нм.

Далее было изучено изменение в структуре нефтяного кокса и композита «УНТ–нефтяной кокс» после высокотемпературных прокалок (табл. 3). Предварительно были проведены рентгеноструктурные исследования УНТ.

Из табл. 3 видно, что размеры полиареновых сеток нефтяного кокса в направлении L_a существенно выросли (с 2.7 до 4.0 нм), в отличие от толщины пакетов полиареновых слоев L_c (с 1.6 до 1.7 нм). Таким образом, при температуре 1000°C происходит двухмерное упорядочение структуры графита. При повышении температуры прокалки от 1000 до 1100°C тонкие протяженные ламели (пластинки) начинают упаковываться в пачки. Толщина пакетов значительно увеличивается – с 1.7–1.8 нм до 3.2–3.3 нм.

Введение УНТ в состав гудрона оказывает влияние на свойства получающегося нефтяного кокса. В случае нефтяного кокса, полученного из смеси «2.5% УНТ–гудрон», размеры полиареновых сеток в направлении L_a заметно превышают размеры полиареновых сеток для кокса, полученного из гудрона. Вероятно, нефтяной кокс покрывает поверх-

Таблица 3. Рентгеноструктурные параметры образцов нефтяного кокса, углеродных нанотрубок и композита «УНТ–нефтяной кокс»

Параметр	Нефтяной кокс			УНТ	УНТ–нефтяной кокс		
	$T_{коксования}$, °C	$T_{прокалки}$, °C			$T_{коксования}$, °C	$T_{прокалки}$, °C	
	550	1000	1100		550	1000	1100
Межплоскостное расстояние (d_{002}), нм	0.3439	0.3469	0.3460	0.3399	0.3450	0.3460	0.3458
Толщина пакетов полиареновых слоев (L_c), нм	1.6	1.7	3.2	4.0	1.7	1.8	3.3
Продольный размер структурных элементов (L_a), нм	2.7	4.0	4.1	9.5	3.0	4.4	4.9

ность УНТ, что способствует упорядочению полиареновых сеток в направлении L_a.

Электронно-микроскопические исследования показали, что нефтяной кокс, полученный при коксовании смеси «2.5% УНТ–гудрон» при температуре 550°С, оказывается армированным УНТ (рис. 4).

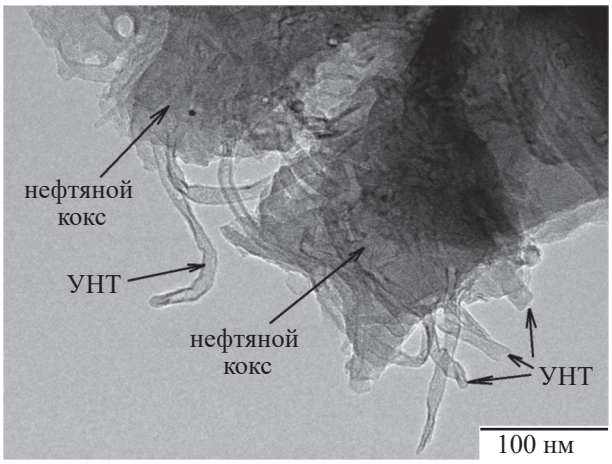


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок композита «УНТ–нефтяной кокс», полученного при коксовании смеси «2.5% УНТ–гудрон» при температуре 550°С.

Исследование удельного электрического сопротивления получаемого кокса

УЭС нефтяного кокса, полученного коксованием гудрона или смеси «УНТ–гудрон» при температуре 550°С, представлено в табл. 4.

Из таблицы видно, что модификация нефтяного кокса углеродными нанотрубками приводит к уменьшению УЭС композита «УНТ–нефтяной кокс». Добавка 2.5% УНТ к гудрону при коксовании снижает УЭС получающегося нефтяного кокса примерно в 14 раз. То есть, добавка УНТ способна значительно уменьшить УЭС сырого нефтяного кокса. Такое снижение объясняется существенной разницей в электропроводности УНТ и сырого нефтяного кокса. На основании полученных данных также можно сделать вывод, что УНТ хорошо диспергированы в нефтяном коксе и образуют единую сетку, которая проводит ток.

УЭС нефтяного кокса, полученного коксованием гудрона, после прокалки в инертной среде при температуре 1000°С уменьшилось примерно в 700 раз до 0.7×10^{-3} Ом·м. Дальнейшее повышение темпеатуры прокалки от 1000 до 1100°С приводит к дополнительному незначительному уменьшению УЭС кокса до 0.4×10^{-3} Ом·м.

После высокотемпературных (1000–1100°С) прокалок различие в УЭС между коксом, полученным из гудрона, и коксом, полученным из смеси «2.5% УНТ–гудрон», резко снижается. Нивелирование этого различия объясняется уменьшением УЭС непосредственно нефтяного кокса, которое приближается к УЭС углеродных нанотрубок.

Уменьшение УЭС непосредственно нефтяного кокса объясняется формированием кристаллической структуры. Известно [6], что в исходном состоянии сырые коксы имеют структуру пространственного полимера, состоящего из упорядоченных в двумерной плоскости конденсированных ароматических колец. Кольца связаны в полимере боковыми углеродными цепочками, составляющими неупорядоченную часть. Избыток свободной энергии обуславливает самопроизвольный переход нефтяных коксов в более устойчивое состояние двумерной и трехмерной упорядоченности. Прокаливание ускоряет процессы упорядочивания. Продукты деструкции боковых цепей отводятся в виде летучих веществ. При температурах выше 1000°С двумерные плоскости самоупорядочиваются в пач-

Таблица 4. Влияние добавки УНТ к гудрону на удельное электрическое сопротивление получающегося нефтяного кокса

Образец	УЭС, Ом·м		
	$T_{коксования}$, °С	$T_{прокалки}$, °С	
	550	1000	1100
Нефтяной кокс	0.50	0.7×10^{-3}	0.4×10^{-3}
Композит «2.5% УНТ–нефтяной кокс»	0.035	0.6×10^{-3}	0.4×10^{-3}

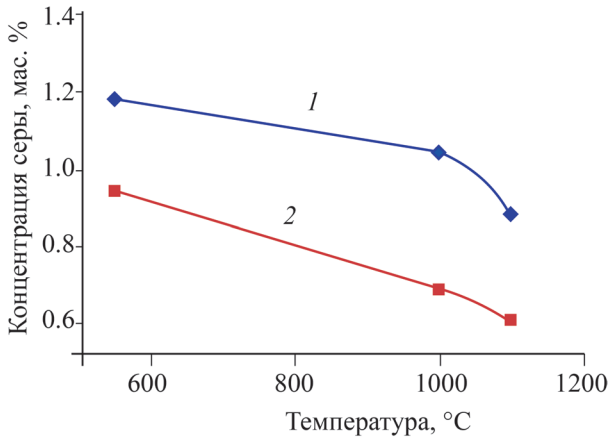


Рис. 5. Зависимость содержания серы в нефтяном коксе (*1*) и композите «УНТ–нефтяной кокс» (*2*) от температуры прокалки.

ки параллельных слоев и образуют микрокристаллиты [7]. Наблюдается плавное уменьшение УЭС нефтяного кокса.

Влияние добавки УНТ на содержание серы в нефтяном коксе

Жесткие требования к содержанию серы в нефтяном коксе связаны с требованиями экологической безопасности. Кроме того, в технологии получения алюминия сера способствует коррозии токоподводящего оборудования, что сказывается на чистоте получаемого металла. Поэтому нами было проведено исследование по влиянию УНТ на содержание серы в нефтяном коксе после прокалки образцов при температурах 1000–1100°С (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что увеличение температуры прокалки приводит к дальнейшему удалению серы. Следует также отметить, что после высокотемпературных (1000–1100°С) прокалок уменьшение содержания серы в композите «УНТ–нефтяной кокс» превышает уменьшение ее в нефтяном коксе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгеноструктурные исследования показали, что все образцы кокса, полученные при коксовании гудрона, содержат турбостратный графит. Графитизированная часть нефтяного кокса содержит кристаллиты, имеющие близкие размеры и представляющие собой пакеты из параллельных слоев полиареновых сеток (плоскостей). После коксования гудрона при температуре 550°С размеры кристаллитов (в нм): длина плоскостей $L_a = 2.7$, толщина пакетов $L_c = 1.6$. Электронно-микроскопическое изучение композита «УНТ–нефтяной кокс» показало, что при коксовании смеси «2.5% УНТ–гудрон» полученный нефтяной кокс оказывается армированным углеродными нанотрубками. Окристаллизованность композита «УНТ–нефтяной кокс» незначительно увеличивается по сравнению с нефтяным коксом. Однако наблюдается больше, чем на порядок уменьшение УЭС композита «УНТ–нефтяной кокс» по сравнению с нефтяным коксом. После высокотемпературных прокалок происходит дальнейшее уменьшение УЭС композита «УНТ–нефтяной кокс». Это уменьшение связано с формированием кристаллической структуры нефтяного кокса: до температуры 1000°С происходит в основном рост размеров двумерных плоскостей; при температурах выше 1000°С двумерные плоскости самоупорядочиваются в пачки параллельных слоев, размеры которых начинают увеличиваться. После высокотемпературных (1000–1150°С) прокалок уменьшается содержание серы в композите «УНТ–нефтяной кокс», которое превышает уменьшение для нефтяного кокса.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чесноков В.В., д.х.н, с.н.с., вед. науч. сотрудник, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5837-2278

Чичкань А.С., к.т.н., науч. сотрудник, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2112-0776

Пармон В.Н., академик, профессор, науч. руководитель ИК СО РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8877-7388

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда – проект № 17-73-30032.

КОНФЛИКТОВ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТРЫ

1. *Halim H.P., Im J.S., Lee C.W.* Preparation of needle coke from petroleum by-products // Carbon Letters. 2013. V. 14. № 3. P. 152–161. https://doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.152
2. *Капустин В.М., Гуреев А.А.* Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.
3. *Литвинов Е.В. Слицан В.В.* Использование непрокаленного нефтяного кокса в производстве анодной массы // Труды ВАМИ. 1992. С. 5–13.
4. *Лаврова А.С., Васильев В.В., Страхов В.М.* Сравнительный анализ продуктов коксования гудрона западно-сибирской нефти и тяжелого газойля каталитического крекинга // Кокс и химия. 2019. № 4. С. 42–47 [*Lavrova A.S., Vasilyev V.V., Strakhov V.M.* Comparison of the coking products from heavy petroleum tars and heavy catalytic-cracking gas-oil // Coke and Chemistry. 2019. V. 62. № 4. P. 164–168].
5. *Левашова А.И., Кравцов А.В.* Химическая технология углеродных материалов. Учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 112 с.
6. *Твердохлебов В.П., Храменко С.А., Бурюкин Ф.А., Павлов И.В., Прошкин С.Е.* Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // Журнал СФУ. Химия. 2010. Т. 3. № 4. С. 369–386.
7. *Gomez L., Rao M.N.* Determination of length of crystallites in the petroleum coke (L_c) through the technigue of X-ray difraction // Light Metals. 1998. P. 759–762.
8. *Шулепов С.В.* Физика углеродных материалов. М.: Металлургия, 1990. 333 с.
9. *Варфоламеев Д.Ф., Хайрудинов И.Р., Ахметов М.М., Мухаметзянова Р.М.* О природе серы в нефтяных коксах // Химия твердого топлива. 1984. № 4. С. 128–132.
10. *Andrews R., Jacques D., Rao A.M., Rantell T., Derbyshire F., Chen Y., Chen J., Haddon R.C.* Nanotube composite carbon fibers // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 9. P. 1329–1331. https://doi.org/10.1063/1.124683
11. *Дьячков П.Н.* Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. 293 с.
12. *Чесноков В.В., Чичкань А.С., Паукштис Е.А.* Влияние добавки углеродных нанотрубок на коксование антрацена // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 178–183. https://doi.org/10.1134/S0028242119020059 [*Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Paukshtis E.A.* Effect of carbon nanotube admixture on anthracene coking // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 2. P. 186–191. https://doi.org/10.1134/S0965544119020051]
13. *Чесноков В.В., Чичкань А.С., Пармон В.Н.* Влияние катализаторов “кобальт-углеродные нанотрубки” на процесс коксования антрацена // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484. № 4. С. 451–454. https://doi.org/10.31857/S0869-56524844451-454 [*Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Parmon V.N.* Effect of “cobalt–carbon nanotubes” catalysts on anthracene coking // Doklady Physical Chemistry. 2019. V. 484. № 2. P. 32–35. https://doi.org/10.1134/S0012501619020015]
14. *Чесноков В.В., Зайковский В.И., Чичкань А.С., Буянов Р.А.* Закономерности роста углеродных нанотрубок из бутадиена на катализаторе Fe–Mo–Al_2O_3 // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 310–316 [*Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Chichkan A.S., Buyanov R.A.* Growth of Carbon Nanotubes from Butadiene on a Fe–Mo–Al_2O_3 Catalyst // Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51. № 2. P. 293–298. https://doi.org/10.1134/S0023158410020199]
15. *Чесноков В.В., Буянов Р.А., Чичкань А.С.* Разработка катализатора и технологических основ приготовления наноразмерных углеродных трубок // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 803–808 [*Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Chichkan A.S.* Catalyst and Technology for Production of Carbon Nanotubes // Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51. № 5. P. 776–781. https://doi.org/10.1134/S0023158410050216]
16. *Chesnokov V.V., Dik P.P., Chichkan A.S.* Formic acid as a hydrogen donor for catalytic transformations of tar // Energies. 2020. V. 13. № 17. P. 4515–4527. https://doi.org/10.3390/en13174515

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 796–807

УДК 544+665.6/.7+666.3

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2021 г. П. А. Никульшин[1], В. С. Дорохов[1,*], О. Л. Овсиенко[1], М. В. Рогозина[1], Н. А. Аникеев[1], И. В. Сидельников[1], С. С. Чугунов[2]

[1] Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»), Москва, 111116 Россия
[2] Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», Москва, 143025 Россия
[*]E-mail: dorokhovvs@vniinp.ru

Поступила в редакцию 11 июня 2021 г.
После доработки 5 сентября 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Продемонстрирована возможность использования методов компьютерного моделирования и аддитивных технологий для производства новых материалов защитного слоя каталитических реакторов с дизайном каналов, который невозможно получить другими традиционными способами, такими как экструзия, штамповка и шликерное литье. В программной среде CAD подготовлен ряд 3D-моделей пеллет материалов с заданной сложной геометрией сквозных каналов. Экспериментальные модельные пеллеты напечатаны из керамического материала по технологии стереолитографии (STL). Проведены сравнительные испытания функциональных характеристик экспериментальных пеллет и коммерческих образцов-аналогов на прочность, истирание, аэродинамическое сопротивление и способность улавливать механические примеси. Результаты выполненных работ позволили сделать вывод о целесообразности и перспективности применения 3D-моделирования и аддитивной печати при разработке и производстве высокоэффективных материалов защитного слоя, широко используемых в промышленности, в частности, в каталитических реакторах гидроочистки нефтеперерабатывающих предприятий.

Ключевые слова: аддитивные технологии, 3D-печать, лазерная стереолитография, механическая прочность, материалы защитного слоя, аэродинамическое сопротивление, фильтрация

DOI: 10.31857/S0028242121060058

Стремительно растущее внедрение аддитивных технологий (3D-печать) в различных сферах промышленного производства, по своей значимости, называют новой промышленной революцией [1–4]. Новые технические возможности, которые открывает 3D-печать, уже оказывают существенное влияние не только на отдельные предприятия или отрасли, но и на мировую экономику в целом [5–9].

Технология аддитивного производства впервые была использована в конце 1980-х годов [10]. Ускорению ее развития способствовало широкое распространение цифровых технологий в проектировании (CAD), моделировании и расчетах (CAE), механообработке (CAM) [11–13]. Развитие технологий 3D-печати интенсифицирует разработку новых материалов и видов продукции [14–16]. Установки аддитивного производства позволяют изготавливать прототипы и детали сложнейшей геометрии, сверхпрочные легковесные конструкции и функционально интегрированные изделия, которые невозможно получить другими известными ранее методами.

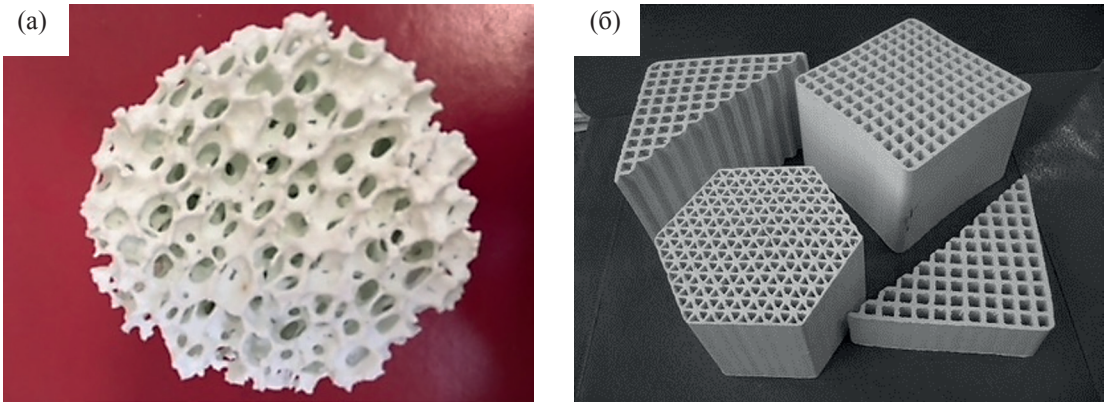


Рис. 1. Пример используемых в промышленности материалов защитного слоя: (а) – высокопористые ячеистые материалы; (б) – экструдированные сотовые материалы.

Многие нефтехимические компании по всему миру активно вкладывают средства в разработку процессов на основе 3D-печати [17–19]. Несмотря на высокую стоимость оборудования и расходных материалов, есть подтверждения экономической эффективности внедрения новых аддитивных технологий. Развитие и усовершенствование аддитивных технологий, как и всех иных инновационных направлений, сопровождается закономерным снижением стоимости оборудования и сырьевых материалов, что, в конечном счете, приведет к конкурентоспособности серийного производства высокомаржинальной продукции.

3D-технологии открывают новые перспективы в том числе и для производства катализаторов. Имеются примеры успешного промышленного использования 3D-принтеров катализаторными компаниями. Так, Johnson Matthey выпускает керамические носители и каталитические системы, изготовленные с использованием методов 3D-печати [20, 21]. На данном этапе развития 3D-технологий безусловный интерес представляет аддитивное производство материалов защитного слоя с улучшенными функциональными свойствами [22]. Основное назначение материалов защитного слоя в промышленных каталитических реакторах – улавливание частиц примесей из технологических потоков. Эффективные защитные материалы должны обеспечивать высокую степень очистки технологических потоков в течение длительного времени и не создавать значительного дополнительного гидродинамического сопротивления.

Ведущие мировые производители катализаторов выпускают материалы защитного слоя, преимущественно состоящие из оксида алюминия, алюмосиликата либо алюминиевых шпинелей ($MgAl_2O_4$). В меньших концентрациях присутствуют оксиды Mg, Ca, Ti, Zr, K и Fe, которые могут быть специальными спекающими и упрочняющими добавками или примесями в сырье [23].

Как правило, фирмы предлагают различные марки материалов для фильтрации сырьевых потоков, различающихся геометрией пеллет, пористостью и химическим составом. При этом фирмы предлагают услуги по подбору оптимальных композиций загрузки фильтров разных марок в реактора предприятий, поскольку каждая марка считается подходящей для фильтрации специфичных компонентов потока. Наиболее известными производителями защитных материалов являются Unicat (марки AFS, UDC), Axens (марка ACT), Topsoe A/S (марки TK и TK TopTrap), SINO CATALYST CO LIMITED (марка ADC), Crystaphase (марка CatTrap).

На текущий момент в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности широко используются два типа пеллет защитных материалов активной фильтрации (рис. 1):

а) высокопористые ячеистые (с каналами, сформированными случайным образом);

б) экструдированные сотовые (с прямыми каналами).

Для материалов типа (а) процесс закупоривания пор сложно предсказуем, для материалов типа (б)

Таблица 1. Технические характеристики 3D-принтера Ceramaker 900 и очистной станции Cerakleaner

Характеристика	Значение
Ceramaker 900	
Рабочая поверхность для печати	Малая платформа 300×100×100 мм; Большая платформа 300×300×100 мм.
Источник света	УФ-лазер
Длина волны излучения	355 нм
Толщина слоя при печати	Платформа варьируется от 10 до 125 мкм (в зависимости от состава керамики и условий печати)
Электротехнические требования	220–240 В/50 Гц, 2кВт
Cerakleaner	
Система продувки воздухом	Компрессор с рабочим давлением 6 бар, расход до 10 $м^3$/ч, двухполосный пульверизатор
Электротехнические требования	230 В, 2.7 кВт

низка степень фильтрации примесей (особенно в начале эксплуатации). Технология 3D-печати позволяет создать защитный материал, лишенный недостатков обоих типов фильтров – с регулярной системой каналов сложной пространственной геометрии.

Разработка новых дизайнов защитных материалов, сочетающих развитую сеть внутренних каналов, большой свободный внутренний объем, заполняемый в процессе эксплуатации частицами примесей, низкое гидродинамическое сопротивление и высокую механическую прочность – актуальная задача современного производства каталитических систем. Цель данной научно-исследовательской работы: оценка перспектив использования технологии 3D-печати для производства керамических материалов защитного слоя.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЙ

Для создания компьютерных 3D-моделей структур каналов и пеллет защитных материалов было использовано программное обеспечение FreeCAD [23] и коммерческий пакет CAD Autodesk Fusion 360.

Печать экспериментальных пеллет выполнена на стереолитографическом принтере Ceramaker 900 (3DCeram Sinto, Франция). Для печати использовали керамическую пасту, произведенную и сертифицированную разработчиком оборудования – смесь порошка α-Al_2O_3 с комплексом органических связующих. Постобработку, заключающуюся в удаление излишков связующего из каналов напечатанных заготовок, проводили специальным растворителем 3DCeram Sinto (состав не раскрывается) с использованием воздушного компрессора. Характеристики 3D-принтера и очистной станции приведены в табл. 1.

Удаление из напечатанных пеллет органического связующего (выжигание) вели в печи Nabertherm L15/14/C450 (Германия) в атмосфере азота по методике производителя 3D-принтера (3DCeram). После удаления связующего образцы спекали при температуре 1700°C в течение 10 ч в высокотемпературной печи ThermConcept HTL 20/17 (Германия).

Прочность изготовленных методом 3D-печати цилиндрических пеллет испытывали на сжатие на автоматизированном прессе Instron 8801 (США), позволяющим достигать сжимающее усилие до 100 кН (500 кгс/$см^2$).

Износостойкость пеллет (прочность к истиранию) определяли по ГОСТ 13087-2018. Перед испытанием тестируемый образец взвешивали на аналитических весах для определения исходной массы (m_0, г). На подложке испытательного стенда закрепляли шлифовальную бумагу (ISO 9002) с абразивным покрытием из SiC зернистостью 180. Контакт образца с абразивным материалом обеспечивался прижимным механизмом. Процесс истирания торцевой поверхности пеллеты абразивным материалом происходил при вращении подложки с постоянной скоростью в течение 30 мин. По завершении испытания образец взвешивали для

определения конечной массы (m', г). Потеря массы образца ($\Delta m = m_0 - m'$) – характеристика износостойкости.

Исследования микро- и мезопористой структуры материала экспериментальных образцов проведены с использованием порозиметра Quantachrome Nova 1200e (США) методом низкотемпературной адсорбции азота. Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра–Эммета–Тэллера (BET) при относительном парциальном давлении P/P_0 = 0.05–0.30. Общий объем пор определяли при относительном давлении 0.995. Площадь и объем микропор (<3 нм) рассчитывали с использованием моделей t-plot и α-plot в диапазоне относительных давлений P/P_0 0.30–0.60. Объем мезопор и распределение пор по диаметрам определяли по десорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды (BJH).

Сравнительные испытания экспериментальных образцов пеллет и промышленных образцов-аналогов по их аэродинамическому сопротивлению и способности улавливать механические примеси из газовых потоков были выполнены на аэродинамическом стенде, принципиальная схема которого представлена на рис. 2.

Испытательный стенд во входной части имел воздушный фильтр, совмещенный с датчиком расхода воздуха (*1*), и компрессор (*2*). После компрессии поток воздуха разделялся на две части. Часть потока направляли в емкость с механическими примесями (*3*) и использовали в качестве подпорного газа. Подготовленные для испытаний механические примеси проталкивались по трубе и подхватывались основным потоком воздуха. На входе в аэродинамическую трубу (*4*) был установлен сотовый выпрямитель потока. Смешанный с механическими частицами воздух пропускали через аэродинамическую трубу (*4*) с внутренним диаметром 5 см с установленным в ней образцом пеллеты, после чего воздух проходил через сепаратор (*5*) и сбрасывался в атмосферу. Образец пеллеты размещался в зоне измерения дифференциального манометра (PI) аэродинамической трубы испытательного стенда (рис. 2).

Процедура тестирования аэродинамического сопротивления включала последовательное измерение перепада давления при различных скоростях потока воздуха в интервале 10–50 кг/ч с интервалом 10 кг/ч.

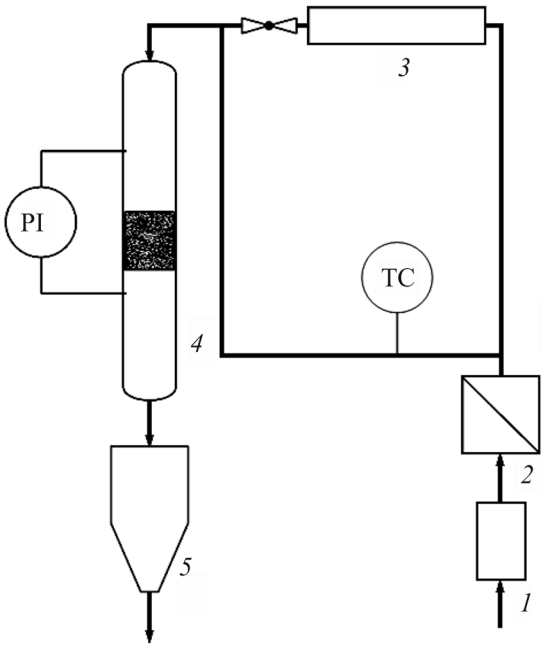


Рис. 2. Принципиальная схема стенда испытаний функциональных свойств пеллет материалов защитного слоя: *1* – фильтр воздуха/датчик скорости потока газа; *2* – воздушный компрессор; *3* – емкость для подачи механических примесей; *4* – аэродинамическая труба; *5* – сепаратор очистки потока от примесей; TC – термопара; PI –индикатор перепада давления.

Для оценки фильтрующей способности экспериментальных образцов и образцов-аналогов (способности улавливать механические примеси из газовых потоков) была приготовлена смесь из SiC, SiO_2 и сажевой пыли в массовом соотношении 1.0:1.0:0.3. Размер частиц карбида кремния – 50 мкм, оксида кремния – 200–500 мкм, углеродной пыли – <50 мкм.

Согласно найденным в литературе данным, в промышленных сырьевых потоках распространены частицы размером ~300 мкм [25]; при этом особое внимание уделяется частицам <100 мкм [26]. Частицы пыли зачастую содержат соединениям алюминия, кремния и углерода [23, 26].

Для каждого опыта на испытательном стенде использовали навеску смеси 30 г ($m_{\text{примесь.исх}}$), которую загружали в емкость (*3*) стенда.

Последовательность операций испытаний фильтрующей способности:

– взвешивание исходного образца пеллеты ($m_{\text{пеллета}}$);

– предварительная обработка образца дизельным топливом (легкая фракция);

– размещение образца пеллеты в аэродинамической трубе (*4*);

– запуск компрессора со скоростью воздуха 30 кг/ч;

– подача аэрозоля воздуха с частицами механических примесей в аэродинамическую трубу в течение 90 мин до полного расходования навески из емкости (*3*);

– выключение компрессора и извлечение образца пеллеты из трубы;

– сушка образца при температуре 200°C в течение 3 ч с целью удаления дизельного топлива;

– взвешивание образца для определения массы уловленных им механических частиц ($m_{\text{пеллета+примесь}}$);

– пыль, прошедшую аэродинамическую трубу (*4*) и попавшую в сепаратор (*5*), взвешивали после испытаний для контроля потерь.

Оценку эффективности улавливания пеллетами твердых частиц механических примесей проводили по двум комплементарным характеристикам. Степень фильтрации (X, %) определяли по формуле:

$$X = \frac{m_{\text{пеллета+примесь}} - m_{\text{пеллета}}}{m_{\text{примесь исх}}} \times 100.$$

Дополнительно рассчитывали удельную степень фильтрации как количество уловленных частиц на единицу объема пустого пространства пеллет:

$$Y = \frac{m_{\text{пеллета+примесь}} - m_{\text{пеллета}}}{V_{\text{пустот}}},$$

где $V_{\text{пустот}}$ – объем пустого пространства пеллеты в см^3.

Компьютерное моделирование экспериментальных образцов

Компьютерное моделирование первичной геометрии экспериментальных пеллет. Внешние геометрические размеры экспериментальных пеллет в данной работе были выбраны аналогичными размерам промышленно используемых пеллет-аналогов – цилиндры диаметром 50 мм и высотой 20 мм, что обеспечило достаточную степень корректности сопоставления характеристик опытных и промышленных образцов. Размеры для аддитивно изготовленных пеллет были выбраны исходя из размеров имеющихся на руках у авторов коммерческих образцов, с которыми можно провести непосредственное сопоставление.

Параметры внутренней структуры пеллет были подобраны с учетом ограничений технологии 3D-печати, а именно, того, что минимальный размер каналов и степень детализации структуры зависят от разрешения принтера, свойств используемого сырья и особенностей постобработки напечатанного объекта, в частности, от технической возможности полного удаления неотвержденной пасты из каналов.

В виду сложной геометрии каналов планируемых к печати пеллет и наличия в пеллетах пересечений между единичными каналами, что осложняет процесс очистки, для моделирования было принято значение диаметра канала 2 мм.

Базовые геометрии каналов (краткое описание и общий вид), на основе которых были построены модели экспериментальных пеллет, представлены в табл. 2.

Для построения первичных геометрических моделей пеллет были применены два методологических подхода. Первый подход заключался в формировании элементарной ячейки, задающей структуру каждого слоя модели, и ее копировании в соответствии с заданным шаблоном. Во втором подходе изначальным объектом построения структуры являлся канал, который расставлялся в плоскости *XY* по заданному шаблону; затем из массива вертикальных каналов выделяли периодическую ячейку, копированием которой получали протяженную структуру.

Если объем пустот вертикальных каналов сложной формы в общей структуре не достигал 50%, структуру пеллеты дополняли горизонтальными каналами диметром 3 мм. Объемы пустот внутреннего пространства моделей пеллет защитных материалов приведены в табл. 3.

Аддитивная печать экспериментальных образцов. Экспериментальные пеллеты материалов защитного слоя цилиндрической формы с разной геометрией каналов были изготовлены методом ад-

Таблица 2. Первичные модели единичных каналов

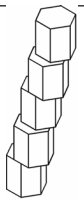
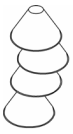
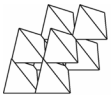
Модель	Описание модели	Общий вид
Модель 1	Многослойные соты с гексагональными каналами. Высота каждого слоя 4 мм и слои смещены друг относительно друга	
Модель 2	Вертикальные ряды усеченных конусов, которые смещены друг относительно друга в плоскости *XY*. Высота усеченного конуса 4 мм, диаметр основания 8 мм, меньший диаметр 2 мм	
Модель 3	Канал диаметром 2 мм в виде ломанной. Угол изменения направления канала 45°	
Модель 4	Спиральные каналы, закрученные по три вокруг общей оси. Спирали имеют 1 полный виток на 10 мм высоты	
Модель 5	Массив тетраэдров одинакового размера с длиной ребра 3 мм, соединенных вершинами. Каналы образованы пространством между тетраэдрами	

Таблица 3. Объем пустот, прочность на сжатие и потеря массы при истирании аддитивно изготовленных образцов пеллет и промышленных образцов-аналогов

Образец	Объем пустот, %	Прочность на сжатие, кгс/см^2	Потеря массы при истирании Δm, г
Модель 1	55.5	1268	0.01
Модель 2	56.4	169	0.01
Модель 3	56.4	477	0.01
Модель 4	53.7	451	0.01
Модель 5	57.9	129	0.01
Аналог 1	89.0	10	0.18
Аналог 2	92.5	11	0.08
Аналог 3	80.0	25	2.70

дитивной печати в соответствии с разработанными и адаптированными под технологическое оборудование компьютерными моделями (рис. 3). Геометрические размеры готовых пеллет: диаметр – 50 мм, высота – 20 мм, толщина внешней стенки – 1 мм.

Печать выполняли на платформе 300 × 100 мм по методике производителя 3D-принтера Ceramaker 900 из сертифицированной керамической пасты Al_2O_3 (3DCeram Sinto). Точные значения параметров печати (скорость движения механических де-

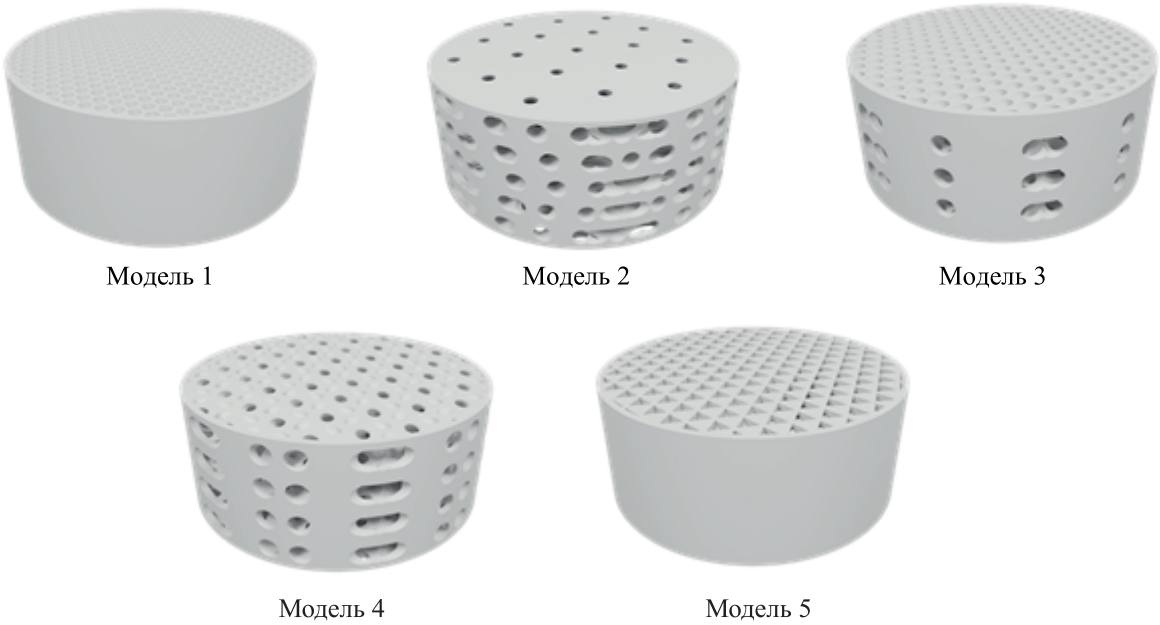


Рис. 3. Экспериментальные компьютерные модели цилиндрических пеллет (d = 50 мм, h = 20 мм) материалов защитного слоя с внешней боковой стенкой (1 мм) для 3D-печати.

талей, скорость движения и шаблон траектории лазерного луча по полимеризуемой поверхности слоя пасты, толщина слоя, и др.) занесены в 3D-принтер производителем оборудования в зашифрованном виде.

После окончания печати пеллеты были очищены от неотвержденной пасты, прокалены для удаления органического связующего и подвергнуты спеканию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания прочности экспериментальных образцов показали, что пеллеты материалов защитного слоя моделей 1, 3 и 4 выдерживают нагрузку на сжатие в 100 кН (максимальную для примененного испытательного пресса). Разрушающие тесты подтвердили высокую механическую прочность аддитивно изготовленных материалов защитного слоя. Результаты прочностных испытаний приведены в табл. 3. Сравнительное тестирование промышленных образцов-аналогов показало безусловное превосходство экспериментальных образцов по прочностным характеристикам относительно высокопористых ячеистых пеллет (аналоги 1 и 2) и сотовых экструдированных пеллет (аналог 3).

Высокая устойчивость экспериментальных образцов к истиранию практически исключает унос пыли и крошки материала пеллет с технологическим потоком, тем самым, исключая защитные материалы из списка потенциальных источников дополнительного прироста гидроаэродинамического сопротивления реакторного оборудования в процессе эксплуатации.

Запас прочности и высокая износостойкость новых типов защитных 3D-материалов открывают перспективу их многократного использования в производственных процессах.

Исследования мезопористой структуры материалов пеллет показали, что площадь поверхности образцов, полученных 3D-печатью, варьируется в диапазоне от 0.32 до 0.35 м^2/г (табл. 4). Близкую по величине площадь поверхности имеет образец-аналог 1. У образцов-аналогов 2 и 3 величина площади поверхности двукратно выше.

Анализ изотермы методами t-plot, α-plot и BJH показывает, что все исследуемые образцы непористые, как аддитивно изготовленные, так и промышленные, что характерно для керамических материалов после высокотемпературной обработки. В данном случае, процесс изготовления как экспери-

ментальных, так и коммерческих промышленных пеллет, включал стадию спекания при температурах выше 1500°C, что объясняет схожесть характеристик их пористой структуры.

Тестирования аэродинамического сопротивления аддитивно изготовленных пеллет и коммерческих аналогов показали, что представлены в табл. 5. При проведении эксперимента было установлено, что среди всех испытанных образцов наименьший перепад давления имеют пеллеты образца-аналога 3 и модели № 1. Образец-аналог 3 изготовлен экструзией и содержит только прямые

Таблица 4. Характеристики пористой структуры экспериментальных образцов и образцов-аналогов

Образец	Площадь поверхности, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$
Модель 1	0.35	0.001
Модель 2	0.34	0.001
Модель 3	0.32	0.001
Модель 4	0.33	0.001
Модель 5	0.33	0.001
Аналог 1	0.21	0.001
Аналог 2	0.80	0.001
Аналог 3	0.70	0.001

Таблица 5. Перепад давления как характеристика аэро/гидродинамического сопротивления опытных образцов и образцов-аналогов

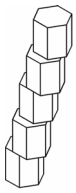
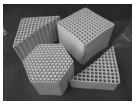
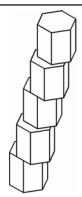
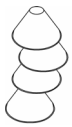
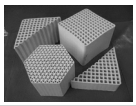
Образец	Общий вид каналов/образца	Перепад давления, кПа, при расходе потока				
		10, кг/ч	20, кг/ч	30, кг/ч	40, кг/ч	50, кг/ч
Модель 1		0.1	0.2	0.3	0.6	0.9
Модель 2		11.1	24.9	41.4	>50	>50
Модель 3		0.2	0.8	1.8	3.1	5.1
Модель 4		1.4	5.6	12.2	18.9	26.4
Модель 5		0.3	1.4	3.2	5.7	9.3
Аналог 1		1.3	5.2	9.9	14.6	18.7
Аналог 2		4.8	9.0	20.7	31.7	44.6
Аналог 3		0.0	0.1	0.3	0.5	0.8

Таблица 6. Характеристики фильтрации (способности улавливать механические примеси из газовых потоков) и количество уловленных твердых частиц (по методу гравиметрии) экспериментальных образцов и образцов-аналогов

Образец	Общий вид каналов/образца	Улавливание примесей			
		Δm, г	X, %	$\Delta m/V$(пеллет), г/см^3	Y, г/см^3
Модель 1		2.3	7.6	0.06	0.10
Модель 2		1.2	4.0	0.03	0.05
Модель 3		2.7	8.9	0.07	0.12
Модель 4		2.9	9.5	0.07	0.14
Модель 5		2.4	8.1	0.06	0.11
Аналог 1		4.7	15.7	0.12	0.14
Аналог 2		3.8	12.8	0.10	0.13
Аналог 3		1.1	3.6	0.01	0.05

сквозные каналы высокой проходимости. Пеллета модели 1 состоит из слоёв прямых вертикальных каналов с небольшим горизонтальным смещением, благодаря чему воздух практически беспрепятственно проходит сквозь каналы.

В образце 3 перепад давления при скорости воздушного потока 50 кг/ч составляет 5.1 кПа. Пеллета модели 3 имеет каналы в форме ломанной с круглым сечением, в которых количество областей с завихрениями невелико, в них также отсутствуют поперечные перекрытия, что позволяет воздуху проходить насквозь с незначительным сопротивлением.

Повышенное значение перепада давления в 9.3 кПа при расходе потока 50 кг/ч для модели № 5 обусловлено особенностями структуры, состоящей из соприкасающихся вершинами тетраэдров, в этом случае движение потока воздуха затруднено множественными столкновенями с гранями тетраэдров.

Высокие значения сопротивления (до 26 кПа) экспериментально получены для пеллеты модели № 4, каналы которой представляют собой тройные

спирали. Предположительно, воздушный поток в таких каналах может закручиваться и прижиматься к стенкам каналов центробежной силой, что увеличивает трение потока о поверхность керамики и, как следствие, увеличивает аэродинамическое сопротивление. Близкие перепады давления зафиксированы для промышленного образца-аналога 1. Высокое сопротивление в коммерческом образце создается перемычками сетчатой структуры.

Высокая плотность сетчатой структуры образца-аналога 2 приводит к росту сопротивления воздушному потоку до 44 кПа. Максимальные значения перепада давления при тестировании были получены для пеллеты модели № 2 с каналами в виде рядов усеченных конусов, в которых создается сильный противоток при ударе потока о горизонтальные перегородки – основания конусов.

Испытания фильтрующей способности экспериментальных образцов и образцов-аналогов (табл. 6) показали, что при сравнении величины *X* образцы-аналоги 1 и 2 улавливают наибольшее количество пыли. Среди аддитивно изготовленных пеллет больше всего пыли было уловлено образцами 4 и 3. Наименьшее количество пыли было задержано образцом № 2 и образцом-аналогом № 3.

С целью лучшего сопоставления влияния геометрии каналов пеллет на фильтрацию, была введена и сопоставлена величина Y. Аддитивно изготовленные образцы, с учетом меньшего объёма их внутренних пустот, демонстрируют результаты, сопоставимые с коммерческими образцами-аналогами 1 и 2. Образцы моделей 1, 3, 4 и 5 способны улавливать механические примеси лучше, чем коммерческий образец-аналог 3, произведенный по технологии экструзии.

Малоэффективными в тестовых испытаниях оказались опытный образец модели 2 с каналами в форме вертикальных рядов сонаправленных усеченных конусов и образец-аналог 3 с прямыми каналами треугольного сечения.

ВЫВОДЫ

Выполненные сравнительные испытания механических и функциональных свойств экспериментальных образцов пеллет материалов защитного слоя, полученных 3D-печатью, показали ряд их преимуществ по сравнению с промышленными образцами-аналогами отечественного и импортного производства, применяемыми в настоящее время в нефтегазопереработке. Первый опыт изготовления методом 3D-печати алюмооксидных керамических пеллет защитных материалов оказался достаточно результативным и показал перспективность применения аддитивных технологий в этой области.

Было также показано, что аддитивно изготовленные образцы с выбранной геометрией каналов менее эффективны в фильтрации механических примесей, чем образцы-аналоги 1 и 2 с хаотичной структурой каналов, но гораздо более прочные и устойчивы к истиранию. По совокупности функциональных свойств, а именно, по прочности, устойчивости к истиранию, аэродинамическому сопротивлению и фильтрующей способности, предпочтительными из представленных в данной работе образцов представляются модели 1, 3 и 4.

Полученные результаты позволяют выбрать направления дальнейшего развития моделирования и аддитивного изготовления высокоэффективных защитных материалов и катализаторов с заданной сложной внутренней структурой. На их основе авторами планируются улучшения в геометрии и методе изготовления фильтров. В частности, поскольку прочность аддитивно изготовленных пеллет значительно превосходит аналоги, планируется развитие свободного объема и пористости пеллет за счет снижения избыточной прочности.

Сфера применения инновационных защитных материалов не ограничивается использованием в каталитических реакторах нефтегазопереработки, а может быть расширена на металлургическую отрасль, водоочистку, газоподготовку и пр.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Никульшин Павел Анатольевич, д.х.н., Web of Science ResearcherID D-5952-2014, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3243-7835

Дорохов Виктор Сергеевич, к.х.н., Web of Science ResearcherID E-8474-2014, Российский индекс научного цитирования AuthorID 746854, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2543-5540

Овсиенко Ольга Леонидовна, д.т.н., Scopus AuthorID 6504340501

Рогозина Марина Викторовна, к.ф-м.н., Web of Science ResearcherID K-8622-2013, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5271-7810

Аникеев Никита Андреевич, к.ф-м.н., Российский индекс научного цитирования AuthorID 739082

Сидельников Иван Владимирович, Российский индекс научного цитирования AuthorID: 1122894

Чугунов Святослав Сергеевич, Ph.D., Web of Science ResearcherID AAJ-5585-2021, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0670-8152

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мальцева О.В.* Развитие мирового рынка 3D-принтеров // Российский внешнеэкономический вестник. 2018. № 9. С. 88–97.
2. *Зубков А.* Третья промышленная революция. Аддитивные технологии 3D-печати в наукоемких отраслях промышленности // Технологии в электронной промышленности. 2015. № 7. С. 73–78.
3. *Карпова Т.* О развитии аддитивных технологий // Аддитивный технологии. 2018. № 3. С. 12–13.
4. *Hwa L.C., Rajoo S., Noor A.M., Ahmad N., Uday M.B.* Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2017. V. 21. № 6. P. 323–347. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.002
5. *Кудрявцева С.С., Карташов К.В.* Роль аддитивных производственных технологий в системе открытых инноваций // Управление устойчивым развитием. 2019. Т. 5. № 24. С. 24–29.
6. *Макарова Е.В., Агеева Е.С., Бучнева А.Г., Музалева М.А.* Предпосылки развития 3D индустрии в России и мире // Молодой ученый. 2016. Т. 28. С. 35–37.
7. *Конников Е.А.* Экономические аспекты конверсии производственных технологий // Молодой ученый. 2015. Т. 15. С. 385–391.
8. *Дресвянников В.А., Страхов Е.П.* Рынки и инфраструктура аддитивного производства и сбыта продукции // Теоретическая экономика. 2018. Т. 2. № 44. С. 73–80.
9. *Эскиндаров М.А., Масленников В.В., Масленников О.В.* Риски и шансы цифровой экономики в России // Финансы: Теория и Практика. 2019. Т. 23. № 5. С. 6–17.
10. *Hull C.W.* Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography // Patent USA № 4575330A. 1984.
11. *Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K.T.Q., Hui D.* Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // Compos. Part B Eng. 2018. V. 143. P. 172–196. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012
12. *Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y.* 3D printing of ceramics: A review // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 661–687. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013
13. *Sachs E., Cima M., Cornie J.* Three-Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model // CIRP Ann. 1990. V. 39. № 1. P. 201–204. https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)61035-X
14. *Woodson T., Alcantara J.T., do Nascimento M.S.* Is 3D printing an inclusive innovation?: An examination of 3D printing in Brazil // Technovation. 2019. V. 80–81. P. 54–62. https://doi.org/10.1016/j.technovation.2018.12.001
15. *Shahrubudin N., Lee T.C., Ramlan R.* An overview on 3D printing technology: Technological, materials, and applications // Procedia Manuf. 2019. V. 35. P. 1286–1296. https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.089
16. *Wever U., Vitoux D., Gavranovic S., Hartmann D.* Method, assistance system and 3d-printer for computer-aided design of objects for additive manufacturing // Patent USA № 20190137974A1. 2017.
17. Grand designs: how 3D printing could change our world / Shell Global [Электронный ресурс]. URL: https://www.shell.com/inside-energy/how-3d-printing-is-changing-the-world.html (дата проверки: 07.04.2021).
18. 3D Printing in the Oil and Gas Industry | GE Additive [Электронный ресурс]. URL: https://www.ge.com/additive/additive-manufacturing/industries/oil-gas (дата проверки: 07.04.2021).
19. Ceramic 3D printing: additive manufacturing | Johnson Matthey [Электронный ресурс]. URL: https://matthey.com/en/products-and-services/precious-metal-products/ceramic-additive-manufacturing (дата проверки: 07.04.2021).
20. *Coupland D.R., Phillips J.D., Winfield S.* Catalyst manufacturing method // Patent USA.GB № 2536530A. 2015.

21. *Coupland D.R.* Catalyst shaped unit and method of its manufacture // Patent USA EP № 2752244A1. 2011.

22. *Losic D., Lillo M., Losic D. Jr.* Porous Alumina with shaped pore geometries and complex pore architectures fabricated by cyclic anodization // Small. 2009. V. 5. № 12. P. 1392–1397. https://doi.org/10.1002/smll.200801645

23. *Овсиенко О.Л., Дорохов В.С., Гусева А.И., Криворученко Д.С., Пугачёва Л.В., Сидельников И.В., Никульшин П.А.* Физико-химические и функциональные характеристики материалов и катализаторов защитных слоев гетерогенных процессов гидроочистки. I. Материалы активной фильтрации (МАФ) // Катализ в промышленности. 2019. Т. 19. № 4. С. 316–328. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2019-4-316-328

24. FreeCAD: Your own 3D parametric modeler [Электронный ресурс]. URL: https://www.freecadweb.org/ (дата проверки: 07.04.2021).

25. *Купавых В.А., Мерзляков В.Ф., Валеев М.Д., Лысенков А.В.* Гранулометрический анализ механических примесей в продукции нефтяных скважин и технология их фильтрации // Нефтегазовое дело. 2016. Т. 14. № 1. С. 74–79.

26. *Khan Wardag A.R., Hamidipour M., Schubert M., Edouard D., Larachi F.* Filtration and Catalytic Reaction in Trickle Beds: The Use of Solid Foam Guard Beds To Mitigate Fines Plugging // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 1729–1740. https://doi.org/10.1021/ie200955v

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 808–819

УДК 622.276

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ГРАНИЦЫ ОБЛАСТИ ОСАЖДЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭМПИРИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ И МОДЕЛИ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

© 2021 г. Syed Imran Ali[1,*], Javed Haneef[1], Syed Talha Tirmizi[2], Shaine Mohammadali Lalji[1], Anas Nabil Sallam Hezam[1]

[1] *Department of Petroleum Engineering, NED University o Engineering & Technology, Karachi, 75270 Pakistan*
[2] *Hildebrand Department of Petroleum and Geosystems Engineering, University of Texas at Austin, Texas, 78712 USA*
[*] *E-mail: engrimran@neduet.edu.pk*

Поступила в редакцию 18 сентября 2020 г.
После доработки 14 июля 2021 г.
Принята к публикации 3 ноября 2021 г.

Целью данного исследования является оценка границы области осаждения асфальтенов (APE) с использованием эмпирических уравнений и модели уравнения состояния. Было обнаружено, что эмпирические модели ненадежны, потому что модель полностью не способна спрогнозировать реальные результаты, когда используются образцы нефти, состав и свойства которых не попадают в диапазон набора данных, используемых при разработке эмпирических уравнений. Более того, существует неопределенность в точности модели даже для тех образцов нефти, состав и свойства которых находятся в пределах применимости эмпирических уравнений. С другой стороны, было обнаружено, что модель уравнения состояния (EOS) позволяет с высокой или средней точностью рассчитать соответствующую границу области осаждения асфальтенов для всех использованных образцов нефти.

Ключевые слова: асфальтены, осаждение, граница области осаждения асфальтенов, эмпирические уравнения, уравнение состояния

DOI: 10.31857/S002824212106006X

Нефть обычно делится на четыре фракции, а именно: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены (SARA) [1]. Среди всех фракций нефти асфальтены являются самыми тяжелыми и высокополярными компонентами нефти [2]. Слово «асфальтен» было впервые введено французским химиком Ж.Б. Буссинго в 1837 г. [3], выделившим фракции некоторых битумов, обнаруженных в восточной части Франции и в Перу. Он назвал нерастворимое в спирте и растворимое в скипидаре твердое вещество, полученное из остатка перегонки, «асфальтеном» из-за его сходства с исходным асфальтом [3]. По определению, асфальтен – компонент нефти, который выпадает в осадок при добавлении *н*-алканов (в частности *н*-гептана), оставаясь при этом растворимым в ароматических растворителях, таких как бензол и толуол [4]. Асфальтены состоят из углерода, водорода и гетероатомов, таких как сера, кислород и азот [5]. Осаждение асфальтенов – одна из основных проблем в обеспечении стабильной добычи углеводородов, которая возникает из-за изменений в составе нефти и термобарических условиях [6]. Более того, проблема может возникнуть в любом месте системы добычи нефти [5, 6] и может создать серьезные технические проблемы и вызвать огромные экономические потери для компаний-операторов [6, 7].

Благодаря большому количеству исследований фазового поведения было доказано, что осаждение асфальтенов начинает проявляться при давлении выше давления насыщения, которое называется

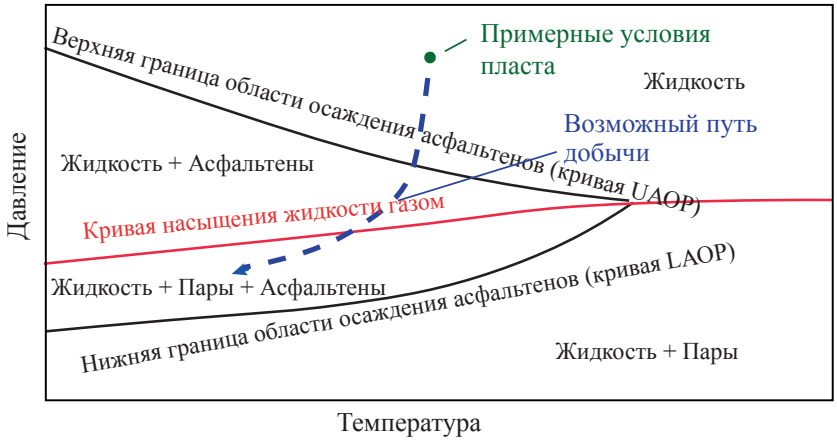


Рис. 1. Граница области осаждения асфальтенов [7].

верхним давлением начала осаждения асфальтенов (UAOP) [8, 9]. Затем по мере дальнейшего снижения пластового давления в результате добычи углеводородов количество осажденных асфальтенов увеличивается и достигает максимума при давлении насыщения нефти газом (BPP). Дальнейшее снижение пластового давления ниже точки насыщения газом заставляет асфальтены снова растворяться в нефти. Давление, при котором осажденные асфальтены снова растворяются в нефти и которое становится постоянным, называется нижним давлением начала осаждения асфальтенов (LAOP) [8, 9]. На рис. 1 показана граница области осаждения асфальтенов. По сравнению с нижним давлением LAOP верхнее давление начала осаждения асфальтенов (UAOP) более четкое и определенное, поскольку растворение асфальтенов ниже давления насыщения происходит кинетически медленно [10, 11].

Термодинамическое моделирование – ценный инструмент, который позволяет оценить давление начала осаждения асфальтенов и может дополнять экспериментальные значения [12], полученные с помощью различных методов, таких как система обнаружения твердых частиц (SDS) [13], микроскопия при высоком давлении (HPM) [14], гравиметрический метод [15] и методы фильтрации [16]. Реализация этих экспериментальных методов моделирования высокого давления и высокой температуры (HPHT) требует много времени, затрат и часто сопровождается значительными экспериментальными ошибками и погрешностями [12]. Например, проведение эксперимента по определению одного значения UAOP может занять около 24 ч или больше с приблизительной стоимостью около 30 тыс. долларов США [12]. Кроме того, чувствительность оборудования и порядок работы могут вызывать несоответствия в заявленных значениях точек начала осаждения асфальтенов [17–19].

Существуют две основные категории термодинамического моделирования осаждения асфальтенов: мицеллярный метод и метод растворимости [12]. Подход с использованием мицеллярной теории основан на концепции, согласно которой асфальтены должны существовать в виде взвешенных твердых частиц в нефти, которые стабилизируются молекулами смол [20]. Кроме того, полярные взаимодействия между асфальтенами и смолами играют жизненно важную роль в определении стабильности асфальтенов в нефти. Мицеллярная теория помогла понять поведение асфальтенов на ранних стадиях [17]. Недостаток мицеллярной теории состоит в том, что она не описывает обратимость осаждения асфальтенов, и то, что моделирование требует настройки различных параметров для прогнозирования [20]. Напротив, теория растворимости основана на идее, что молекулы асфальтенов предположительно присутствуют в составе нефтяной смеси как ее часть; при этом осаждение асфальтенов моделируется как равновесие между

твердым веществом и жидкостью или между двумя жидкостями [20]. Уравнение состояния (EOS) и теория растворимости – два основных подхода, в которых использовали теорию растворимости для моделирования осаждения асфальтенов [12].

Теперь подробно рассмотрим каждую категорию. Полимерная модель – одна из самых ранних моделей осаждения асфальтенов. Впервые она была введена в работе Флори–Хаггинса [21], а затем доработана другими исследователями, например, Хершбергом и др. [22]. Эта модель рассматривает фракцию асфальтенов как неидеальный раствор. Для выполнения необходимой вычислительной работы при моделировании осаждения асфальтенов используются и равновесие жидкость–жидкость (LLE), и равновесие пар–жидкость (VLE) в сочетании с теорией полимерных растворов [23]. Некоторые исследователи провели многочисленные эксперименты по повышению точности этих моделей [24–26].

Термодинамическая коллоидная модель также является одной из популярных моделей осаждения асфальтенов. Она была введена Леонтаритисом и Мансури в 1987 г. [27]. Модель работает при предположении, что асфальтены умеренно растворены в форме коллоидной суспензии в нефти и стабилизируются смолами, которые адсорбируются на поверхности частиц асфальтенов [27]. Используя теорию полимерных растворов Флори–Хаггинса, определяют критический потенциал смолы для оценки начала осаждения асфальтенов при различных термодинамических условиях [23].

Модель мицеллизации – еще одна модель, предложенная Викторовым и Фироозабади на основе концепции свободной энергии Гиббса [28]. Эта модель предполагает, что асфальтены присутствуют внутри нефти в мицеллах. Мицеллы состоят из асфальтенового ядра, окруженного защитной оболочкой из смол и других компонентов, не относящихся к асфальтенам. Асфальтены и смолы остаются в мицелле в термодинамическом равновесии со своими мономерами в нефти в стабильных условиях. Однако при нарушении термодинамического равновесия из-за физических и химических взаимодействий эта защитная оболочка диссоциирует, вызывая флокуляцию асфальтенов [30].

Осаждение асфальтенов также можно смоделировать с помощью кубического уравнения состояний (EOS). К таким EOS относятся уравнения состояния Пенга–Робинсона (PR) и Соаве–Редлиха–Квонга (SRK) [6]. Подход к моделированию термодинамического поведения асфальтенов с использованием EOS был впервые введен Гуптой [29]. Позже Нгьем и др. разработали модель PR EOS и смоделировали осаждение асфальтенов, рассматривая их как осаждающиеся и не осаждающиеся псевдо-компоненты [31]. Тем не менее, кубические уравнения состояния широко используется для моделирования осаждения асфальтенов благодаря их простоте и приемлемой точности. Однако они не учитывают влияние водородной связи и ассоциации [6]. Для устранения этого ограничения предлагается модель EOS Cubic–Plus Association (CPA), которая учитывает влияние ассоциации. Модель CPA состоит из двух компонентов: физического компонента (не учитывающего ассоциацию) и компонента ассоциации [6]. Модель EOS, основанная на статистической теории ассоциации (SAFT), также является одной из широко используемых моделей осаждения асфальтенов. Модель SAFT была первоначально разработана Чапманом и др. [32]. Позже в 2004 г. они предложили модифицированную модель EOS, которая учитывает влияние межмолекулярной ассоциации, ван-дер-ваальсовых взаимодействий и формы молекул [33]. Эта модель EOS может предсказывать точное термодинамическое поведение сложных смесей [6]. На протяжении многих лет были предложены различные варианты модели SAFT, среди которых модель SAFT с возмущенной цепью (PC SAFT) является наиболее распространенной из-за ее превосходной точности [6]. При реализации модели PC SAFT EOS ван-дер-ваальсовые взаимодействия считаются доминирующими. Поэтому компоненты, учитывающие ассоциацию, в расчетах не участвуют [6].

В течение последних десятилетий моделирование осаждения асфальтенов широко выполнялось исследователями, использующими термодинамические модели, как коллоидные, так и основанные на растворимости. Преимущества, ограничения и их точность с точки зрения прогнозирования границы области осаждения асфальтенов (APE) обсуждались в литературе. В то же время в литературе отсутствуют исследования по моделированию осаждения асфальтенов с использованием эмпири-

Таблица 1. Переменные и их диапазоны, используемые при разработке эмпирических уравнений

Значение	H_2S, %	N_2, %	CO_2, %	C_1, %	C_2, %	C_3, %	C_4, %	C_5, %	C_6, %	C_7, %	C_7^+, уд. вес	C_7^+, мол. масса	Асф., мас.%	Смола, мас. %	$T_{пласта}$, K
Мин.	0	0	0.05	6.04	3.47	4.05	1.93	1.57	1.62	24.17	0.832	205.2	0.26	2.08	322
Макс.	3.22	0.97	11.37	51.02	14.4	9.46	6.2	4.92	4.69	73.56	0.959	368.9	15.8	18.8	433

ческих подходов. Это связано с тем, что с годами разработке и внедрению термодинамических моделей уделялось больше внимания по сравнению с эмпирическими моделями. Поэтому, зная важность предмета, в этом исследовании граница области осаждения асфальтенов трех образцов нефти была оценена как функция температуры с использованием термодинамической модели и эмпирического уравнения. Модель уравнения состояния (EOS) Редлиха–Квонга–Соаве (RKSA) была реализована с использованием широко известного программного обеспечения Multiflash для нефтяной промышленности. С другой стороны, в исследовании для моделирования АРЕ было использовано эмпирическое уравнение, предложенное Фахимом [35, 36]. Термодинамические модели обычно предполагают большие объемы вычислений и производят оценку с использованием больших объемов данных о составе, давлении, объеме и температуре, экспериментальную точку начала осаждения и настройку параметров модели [20, 34], в то время как эмпирическая модель Фахима требует гораздо меньшего объема вычислений и данных по сравнению с термодинамической моделью [35]. Наконец, были рассмотрены точность и ограничения моделей и проведено их сравнение с использованием статистических показателей.

ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В ДАННОМ ИССЛЕДОВАНИИ

Эмпирические уравнения. Для оценки границы области осаждения асфальтенов Фахим [35] разработал очень простую эмпирическую модель. Уравнения были разработаны с использованием экспериментальных данных, включая давление начала осаждения и давление насыщения, а также состав тридцати трех образцов нефти, в основном принадлежащих региону Ближнего Востока, при различных температурах. Эмпирические уравнения (1)–(3) для расчета границы области осаждения асфальтенов имеют вид [35]:

$$\begin{aligned}\mathrm{UAOP} &= -4.3243\ \mathrm{H_2S} + 2.6047\ \mathrm{N_2} + 0.6890\ \mathrm{CO_2} \\ &+ 0.6503\ \mathrm{C_1} + 0.9273\ \mathrm{C_2} + 0.0086\ \mathrm{C_3} - 3.981\ \mathrm{C_4} - 0.5878\ \mathrm{C_5} \\ &+ 0.1817\ \mathrm{C_6} - 0.0811\ \mathrm{C_7^+} - 0.1305\ \mathrm{MWC_7^+} \\ &+ 210.89\ \mathrm{YC_7^+} + 0.908\ \text{Асф.} - 0.2003\ \text{Смола} - 0.8988\ T \\ &+ 0.001\ T^2 + 12.4148\ \mathrm{LN}(T),\end{aligned} \tag{1}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{PBB} &= -1.1107 H_2S + 1.5585 N_2 + 0.5764 CO_2 + 0.469 C_1 \\ &+ 0.0751\ \mathrm{C_2} + 0.7932\ \mathrm{C_3} - 0.314\ \mathrm{C_4} - 0.303\ \mathrm{C_5} \\ &- 0.763\ \mathrm{C_6} - 0.0217\ \mathrm{C_7^+} + 0.0284\ \mathrm{MWC_7^+} \\ &- 20.41\ \mathrm{YC_7^+} + 0.011\ \text{Асф.} - 0.025\ \text{Смола} + 0.0296\ T;\end{aligned} \tag{2}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{LAOP} &= -7.115\ \mathrm{H_2S} - 17.603\ \mathrm{N_2} - 6.706\ \mathrm{CO_2} - 4.842\ \mathrm{C_1} \\ &+ 8.098\ \mathrm{C_2} - 11.931\ \mathrm{C_3} - 0.600\ \mathrm{C_4} - 2.477\ \mathrm{C_5} \\ &- 37.166\ \mathrm{C_6} + 0.201\ \mathrm{C_7^+} + 0.569\ \mathrm{MWC_7^+} - 571.43\ \mathrm{YC_7^+} \\ &- 2.422\ \text{Асф.} - 0.052\ \text{Смола} - 0.333\ T + 139.32\ \mathrm{LN}(T);\end{aligned} \tag{3}$$

где UAOP – верхнее давление начала осаждения асфальтенов, МПа; LAOP – нижнее давление начала осаждения асфальтенов, МПа; BPP – давление насыщения нефти газом, МПа; N_2, CO_2, H_2S, C_1–C_6, C_7^+ – в мольных процентах; MWC_7^+ – молекулярная масса фракции гептана и более тяжелых компонентов; YC_7^+ – удельный вес фракции гептана и более тяжелых компонентов; Асф. – массовая доля асфальтенов, мас. %; Смола – массовая доля смолы, мас. %; T – температура пласта, K.

Свойства нефти, состав и диапазоны температур, использованные на этапе разработки эмпирических уравнений, приведены в табл. 1 [36].

Таблица 2. Состав и свойства трех образцов нефти, использованных в данном исследовании

Вещество, мол. %	Образец нефти A [38]	Образец нефти C1 [39]	Образец нефти Y3 [39]
N_2	0.48	0.91	0.47
CO_2	0.92	1.57	1.59
H_2S	0.00	5.39	1.44
C_1	43.43	24.02	32.22
C_2	11.02	10.09	12.42
C_3	6.55	9.58	10.29
изо-C_4	0.79	1.83	2.03
н-C_4	3.70	4.83	4.87
изо-C_5	1.28	2.27	2.22
н-C_5	2.25	2.74	2.71
C_6	2.70	4.77	4.12
C_7^+	26.88	32	25.62
Всего	**100**	**100**	**100**

Модель уравнения состояния (EOS) Редлиха–Квонга–Соаве (RKSA). Данную модель использовали совместно с программным обеспечением Multiflash от компании KBC Advanced Technology Ltd для оценки давления начала осаждения асфальтенов. Модель RKSA EOS была предложена Соаве и описана уравнениями (4)–(10) [37]:

$$P = \frac{NRT}{V-b} + \frac{a}{V(V+b)}, \quad (4)$$

$$a = \sum_{ij} \sqrt{a_i a_j}\left(1 - K_{ij}\right) n_i n_j, \quad (5)$$

$$b = \sum_i b_i n_i, \quad (6)$$

$$a_i = a_{ci}\{1 + K_i[1 - \sqrt{(T/T_{ci})}]\}^2, \quad (7)$$

$$K_i = C_o + C_i W_i - C_2 W_i^2, \quad (8)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}, \quad (9)$$

$$a_{ci} = 0.42748 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \pi r^2, \quad (10)$$

где P_{ci}, T_{ci}, n_{ij}, R, W и K_{ij} представляют, соответственно, критическое давление, температуру, компонент молярной доли, газовую постоянную, ацентрический фактор и бинарное взаимодействие между компонентами i и j. Основные этапы работы программного обеспечения включают: (i) ввод данных о составе, разделение состава и перегруппировку данных; (ii) выбор модели; (iii) ввод экспериментальных данных и (iv) построение фазовой диаграммы [23].

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МОДЕЛЕЙ

Качество моделей оценивалось с использованием трех статистических показателей, а именно средней относительной ошибки (ARE), максимальной ошибки (Max Err) и минимальной ошибки (Min Err). Эти параметры можно рассчитать с помощью уравнений (11)–(13):

$$\text{ARE} = \frac{1}{N}\sum_1^n \left(\left|P_{\text{exp}} - P_{\text{mod}}\right|\right) / P_{\text{exp}}, \quad (11)$$

$$\text{Max Err} = \max\left|P_{\text{exp}} - P_{\text{mod}}\right|, \quad (12)$$

$$\text{Min Err} = \min\left|P_{\text{exp}} - P_{\text{mod}}\right|, \quad (13)$$

где P_{exp} – значение переменной, определенное экспериментальным методом; P_{mod} – значение, рассчитанное с помощью эмпирического уравнения или модели EOS; N – количество наблюдений.

Таблица 3. Свойства трех образцов нефти, использованных в данном исследовании

Параметры	Образец нефти A [38]	Образец нефти C1 [39]	Образец нефти Y3 [39]
Мол. масса (M_w) C_7^+	228.07	334.66	284.36
Удельный вес C_7^+, кг/м^3	0.865	0.882	0.804
Насыщенные углеводороды, мас. %	68.30	54.76	55.14
Ароматические углеводороды, мас. %	11.60	28.89	30.73
Смолы, мас. %	18.80	12.66	10.88
Асфальтены, мас. %	1.30	3.8	3.25
Температура пласта, °F	240	247.73	278.33
Давление в пласте, psia (фунт/дюйм^2, абс.)	13000	8006.08	6193.11

Таблица 4. Экспериментально определенные UAOP, BPP и LAOP трех образцов нефти, использованных в данном исследовании

Показатели, psia	Образец нефти A [38]				Образец нефти C1 [39]				Образец нефти Y3 [39]			
	температура, °F											
	210	220	230	240	284	248	194	167	284	248	177.8	143.6
UAOP	6858.1	6591	6422.7	6228.3	5005.2	5227.8	5509.2	5598.7	5398	6007.3	6883.9	8705
BPP	3223	3285.4	3278.1	3291.1	2691.9	2480	2377.4	2027.4	2940.4	2849.5	2619.9	2435.0
LAOP	1689.1	1808.1	1892.3	1960.5	–	–	–	–	–	–	–	–

ДАННЫЕ ОБРАЗЦОВ НЕФТИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ИССЛЕДОВАНИИ

В настоящем исследовании рассматриваются три образца нефти [38, 39]. Подробная информация о составе и свойствах образцов нефти представлена в табл. 2 и 3, соответственно. Информация о границе области осаждения асфальтенов (АРЕ), полученная экспериментально для всех образцов нефти, представлена в табл. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образец нефти A. На рис. 2 представлена диаграмма АРЕ образца нефти A, полученная из уравнения состояния, а в табл. 5 показаны результаты, спрогнозированные обеими применяемыми моделями. Согласно табл. 5, эмпирическая модель дает гораздо более точные результаты для UAOP, BPP и LAOP по сравнению с моделью EOS. Это вытекает из низких значений ARE, Max Err и Min Err, оцененных для эмпирической модели в сравнении с моделью EOS, как показано в табл. 6 и 7. С точки зрения ARE, точности обеих моделей в прогнозировании UAOP, BPP и LAOP располагаются в следующем порядке: UAOP>BPP>LAOP. Важно отметить, что данные о составе образца нефти A, использованные в этом исследовании, находятся в диапазоне переменных (табл. 1), применяемых для разработки эмпирической модели. Это может быть подтверждением того, что в данном случае эмпирическая модель дает достаточно точные результаты.

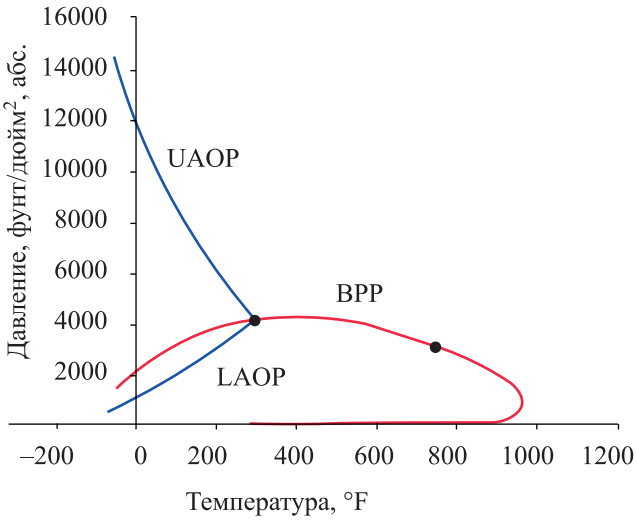


Рис. 2. Граница области осаждения асфальтенов (АРЕ) нефти A, рассчитанная с использованием уравнения состояния.

Таблица 5. Значения UAOP, BPP и LAOP, psia, полученные с помощью экспериментального метода (Exp), эмпирического уравнения (Emp) и уравнения состояния (EOS) для трех образцов нефти

Образец	*T*, °F	UAOP			BPP			LAOP		
		Exp	Emp	EOS	Exp	Emp	EOS	Exp	Emp	EOS
Образец нефти A	210	6858.1	6721.3	5690.5	3223	3180.1	3830.9	1689.1	1726.8	3267.7
	220	6591	6627.8	5486.8	3285.4	3204.0	3874.7	1808.1	1758.0	3372.3
	230	6422.7	6542.8	5292.3	3278.1	3227.8	3915.9	1892.3	1784.8	3474.9
	240	6228.3	6466.5	5211.0	3291.1	3251.7	3954.3	1960.5	1807.4	3575.4
Образец нефти C1	284	5005.2	–1247.2	4201.2	2691.9	1664	2698.1	–	–3131.7	2117.5
	248	5227.8	–1068.2	4338.5	2480	1578.1	2536.1	–	–3168.4	1995.6
	194	5509.2	–591.1	3286.4	2377.4	1449.3	2258.2	–	–3323.3	2150.9
	167	5598.7	–259.1	2269.4	2027.4	1384.9	2102.6	–	–3451.2	Без осадков
Образец нефти Y3	284	5398	625.3	5724.9	2940.4	2981.2	2706.5	–	3463.8	1659.6
	248	6607.3	804.2	5973.1	2849.5	2895.3	2550	–	3427.1	1478.6
	177.8	6883.9	1473.1	5285.0	2619.9	2727.9	2174.4	–	3199.8	1309.6
	143.6	8705	1951.1	4373.3	2435.0	2646.3	1959.6	–	3003.2	1303.7

Образец нефти C1. На рис. 3 и в табл. 5 показана граница области осаждения асфальтенов и результаты, полученные для образца нефти C1 с использованием двух моделей, соответственно. Из табл. 5 видно, что эмпирическая модель дает отрицательные значения UAOP и LAOP и низкие значения BPP при разных температурах. Эти неоднозначные значения возникают из-за высокого содержания H_2S в нефти C1, так как член, содержащий мольную долю H_2S, имеет отрицательный коэффициент в эмпирических уравнениях. Кроме того, снова обращаясь к табл. 1, можно заметить, что содержание H_2S выходит за пределы диапазона данных эмпирической модели. Сравнивая данные в табл. 6 и 7, можно сказать, что в этом случае модель EOS полностью превзошла эмпирическую модель.

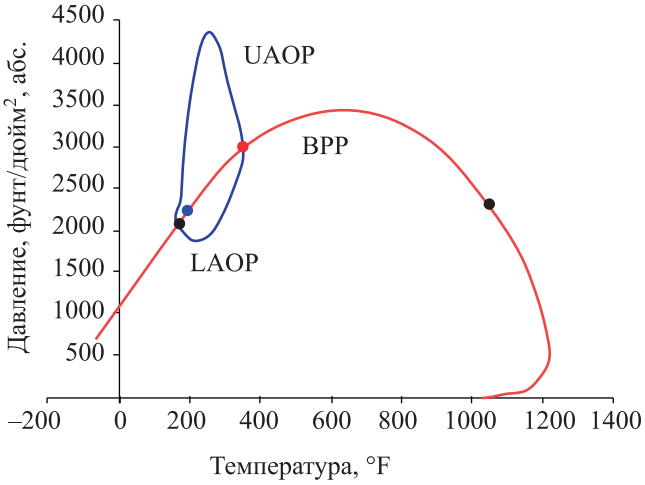


Рис. 3. Граница области осаждения асфальтенов (АРЕ) образца нефти C1, рассчитанная с использованием уравнения состояния.

Образец нефти Y3. На рис. 4 и в табл. 5 показаны результаты, полученные для образца нефти Y3. Согласно табл. 5 эмпирическая модель недооценивает UAOP, потому что, во-первых, эта нефть имеет очень низкий удельный вес и, во-вторых, она не попадает в диапазон данных эмпирической модели (табл. 1). В табл. 6 и 7 показаны статистические характеристики обеих моделей применительно к образцу нефти Y3. Видно, что UAOP более приемлемо прогнозируется моделью EOS, чем эмпирической моделью. С другой стороны, эмпирическая модель показывает более высокую точность оценки BPP, чем модель EOS. Это связано с наличием низкого значения коэффициента в члене, учитывающем удельный вес, что незначительно влияет

Таблица 6. Статистическая характеристика эмпирической модели

Показатель	Образец нефти A			Образец нефти C1			Образец нефти Y3		
	UAOP	BPP	LAOP	UAOP	BPP	LAOP	UAOP	BPP	LAOP
ARE	0.02	0.016	0.046	–	0.36	–	0.83	0.039	–
Макс. ошибка	0.038	0.024	0.078	–	0.39	–	0.88	0.086	–
Мин. ошибка	0.005	0.011	0.02	–	0.31	–	0.77	0.013	–

Таблица 7. Статистическая характеристика уравнения состояния

Показатель	Образец нефти A			Образец нефти C1			Образец нефти Y3		
	UAOP	BPP	LAOP	UAOP	BPP	LAOP	UAOP	BPP	LAOP
ARE	0.16	0.19	0.86	0.33	0.028	–	0.22	0.13	–
Макс. ошибка	0.17	0.2	0.94	0.59	0.05	–	0.49	0.19	–
Мин. ошибка	0.16	0.17	0.83	0.16	0.002	–	0.06	0.07	–

на результаты определения BPP. Кроме того, полученные из эмпирического уравнения значения LAOP оказались более высокими, даже выше, чем значения UAOP. Это происходит потому, что эмпирическое уравнение LAOP имеет более высокий отрицательный коэффициент в члене, учитывающем удельный вес. Следовательно, низкое значение удельного веса вызывает меньшее снижение значения LAOP. Статистические характеристики моделей для LAOP не исследуются, поскольку отсутствуют его экспериментальные данные.

Для дальнейшего исследования результатов эмпирической модели используются данные еще четырех образцов нефти из [18, 40, 41]. Состав и свойства этих образцов нефти представлены в табл. 8. Результаты экспериментального и эмпирического моделирования приведены в табл. 9, из которой видно, что образец нефти в работе [40] имеет низкий удельный вес (ниже диапазона разработки эмпирической модели), из-за чего наблюдается такое же его поведение, что и у образца нефти Y3. Хотя для BPP получены соответствующие значения, значения LAOP оказались выше, чем значения UAOP, что невозможно. Согласно результатам исследования образца нефти из скважины 25 [41], эмпирическая модель не смогла полностью спрогнозировать значения APE из-за высокого содержания H_2S в образце нефти и дала отрицательные значения UAOP и LAOP, аналогичные тем, которые были получены с ее использованием для образца нефти C1. Для образца нефти из скважины D [18] были оценены значения UAOP, BPP и LAOP. Значения

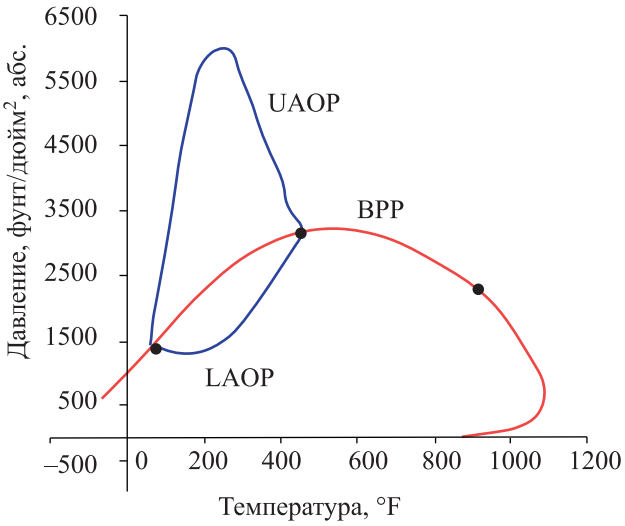


Рис. 4. Граница области осаждения асфальтенов (APE) образца нефти Y3, рассчитанная с использованием уравнения состояния.

Таблица 8. Состав и свойства образцов нефти из различных скважин, мол. %

Компонент	Образец нефти [40]	Образец нефти из скважины 25 [41]	Образец нефти из скважины D [18]	Образец нефти из скважины A [18]
H_2S	0.37	9.81	0.00	1.63
N_2	0.07	0.30	0.13	0.16
CO_2	1.44	3.19	0.96	1.78
C_1	50.68	28.95	35.72	21.34
C_2	9.26	7.89	8.91	9.51
C_3	6.11	6.27	6.75	8.13
C_4	4.08	5.10	5.39	6.05
C_5	2.21	3.90	4.27	4.78
C_6	2.82	4.07	3.63	4.19
C_7+	22.95[a]	30.50	34.24	42.43
Всего	100.00	100.00	100.0	100.0
Свойства образцов нефти				
C_7^+ (плотность, γ)	0.74[a]	0.8518	0.845	0.855
C_7^+ (мол. масса, MW)	250.94[a]	209	204.6	222
Асф., мас. %	0.9	0.59	0.1	3.63
Смола, мас. %	5.1	4	7.72	6.48

[a] Рассчитано по формуле [42].

$$XC_7^+ = \sum X_i,\ i = 7,8,\ldots,n;$$

$$MWC_7^+ = \sum X_i \frac{MW_i}{XC_7^+},\ i = 7,8,\ldots,n;$$

$$\gamma C_7^+ = \frac{XC_7^+ \cdot MWC_7^+}{\sum \frac{XC_i \cdot MWC_i}{\gamma_i}},\ i = 7,8,\ldots,n.$$

BPP прогнозируются данной моделью с достаточно хорошей точностью, а вот значения UAOP и LAOP являются заниженными. Похоже, что причиной более низких значений UAOP и LAOP могут быть чуть более низкие значения молекулярной массы C_7^+ и асфальтенов, а также выход за пределы диапазона параметров разработки модели. Наконец, по последнему образцу нефти из скважины A [18]: все параметры, характеризующие состав и свойства нефти, находятся в пределах диапазона параметров разработки модели. Для этого образца нефти эмпирическая модель спрогнозировала значение UAOP с превосходной точностью, но, что интересно, значение BPP оказалось в этом случае ниже значения LAOP, что невозможно. Возможная причина этого несоответствия – высокое содержание C_7^+. Этот вывод очень важен, потому что он может вызвать сомнения относительно надежности модели даже для тех данных, к которым она применима.

Таким образом, в данном исследовании было обнаружено, что эмпирические уравнения недействительны для образцов нефти, переменные которых выходят за пределы диапазона переменных, используемых при разработке эмпирических уравнений. Удивительно, но когда используются образцы нефти, имеющие переменные в пределах диапазона применимости, эмпирические уравнения в некоторых случаях позволяют получить высокоточные результаты, даже лучше, чем модель EOS, но в некоторых случаях дают абсолютно неприемлемые данные. Следовательно, данное наблюдение явно вызывает вопросы о надежности использования эмпирических уравнений для прогнозирования APE. В качестве альтернативы, по модели

Таблица 9. Результаты экспериментального и эмпирического моделирования АРЕ для образцов нефти из различных скважин

Экспериментальные результаты							
Параметр	Образец нефти [40]				Образец нефти из скважины 25 [41]	Образец нефти из скважины D [18]	Образец нефти из скважины A [18]
T, °F	274.73	195.53	154.13	114.53	245	220	150
Exp. UAOP, psia	7498.45	7193.87	7005.32	6802.27	Нет данных	7491.19	3392.43
Exp. BPP, psia	3727.47	3408.38	3190.83	2900.75	16.97	2546.86	–
Exp. LAOP, psia	–	–	–	–	–	–	–
Результаты применения эмпирической модели							
Параметр	Образец нефти [40]				Образец нефти из скважины 25 [41]	Образец нефти из скважины D [18]	Образец нефти из скважины A [18]
T, °F	274.73	195.53	154.13	114.53	245	220	150
Emp. UAOP, psia	2867.3	3470.75	4000.14	4641.21	–1446.026	4839.90	3441.74
Emp. BPP, psia	4238.00	2619.38	2520.75	2425.03	587.4028	2404.72	1150.14
Emp. LAOP, psia	7855.24	7675.39	7466.54	7182.26	–10690.73	285.72	2182.81

EOS были получены приемлемые результаты определения границы области осаждения асфальтенов для всех образцов нефти, использованных в этом исследовании, что означает, что модель EOS применима для более разнообразного набора данных.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Syed Talha Tirmizi, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0721-8400

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

Anas Nabil Sallam Hezam, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6403-8361

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ashoori S., Sharifi M., Masoumi M., Salehi M.M*. The relationship between SARA fractions and crude oil stability // Egypt. J. Pet. 2017. V. 26. P. 209–213. https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.04.002
2. *Fakher S., Ahdaya M., Elturki M., Imqam A*., Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2020. V. 10. P. 1183–1200. https://doi.org/10.1007/s13202-019-00811-5
3. *Boussingault J.B*. Mémoire sur l'influence des défrichements dans la diminution des cours d'eau // Ann. Chim. 1837. V. 64. P. 113–141.
4. *Dehaghani A.H.S., Badizad M.H*. Inhibiting asphaltene precipitation from Iranian crude oil using various dispersants: Experimental investigation through viscometry and thermodynamic modelling // Fluid Phase Equilibria. 2017. V. 442. P. 104–118. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.020
5. *Gharbi K., Benyounes K., Khodja M*. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: A literature review // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 158. P. 351–360. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.08.062
6. *Alimohammadi S., Zendehboudi S., James L*. A comprehensive review of asphaltene deposition in petro-

leum reservoirs: Theory, challenges, and tips // Fuel. 2019. V. 252.P. 753–791. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.016

7. *Melendez-Alvarez A.A., Garcia-Bermudes M., Tavakkoli M., Doherty R.H., Meng S., Abdallah D.S., Vargas F.M.* On the evaluation of the performance of asphaltene dispersants // Fuel. 2016. V. 179. P. 210–220. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.056
8. *Shoukry A.E., El-Banbi A.H., Sayyouh H.* Enhancing asphaltene precipitation modeling by cubic-PR solid model using thermodynamic correlations and averaging techniques // Pet. Sci. 2020. V. 17. P. 232–241. https://doi.org/10.1007/s12182-019-00377-1
9. *Tabzar A., Fathinasab M., Salehi A., Bahrami B., Mohammadi A.H.* Multiphase flow modeling of asphaltene precipitation and deposition // Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles. 2018. V. 73. Art. № 51. 17 p. https://doi.org/10.2516/ogst/2018039
10. *Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Allenson S., Creek J., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A.G., Rodgers R.P., Mullins O.C., Solbakken T.* Multiphase flow modeling of asphaltene precipitation and deposition // Oilfield Review. 2007. V. 19. P. 22–43.
11. *Mullins O.C., Sheu E.Y., Hammami A., Marshall A.G.* Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics. New York: Springer, 2007. https://doi.org/10.1007/0-387-68903-6
12. *Abutaqiya M.I.L., Sisco C.J., Vargas F.M.* A Linear Extrapolation of Normalized Cohesive Energy (LENCE) for fast and accurate prediction of the asphaltene onset pressure // Fluid Phase Equilibria. 2019. V. 483. P. 52–69. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.10.025
13. *Hammami A., Phelps C.H., Monger-McClure T., Little T.M.* Asphaltene precipitation from live oils: An experimental investigation of onset conditions and reversibility // Energy Fuels. 2000. V. 14. P. 14–18. https://doi.org/10.1021/ef990104z
14. *Karan K., Hammami A., Flannery M., Stankiewicz B.A.* Evaluation of asphaltene instability and a chemical control during production of live oils // Petrol. Sci. Tech. 2003. V. 21. P. 629–645. https://doi.org/10.1081/LFT-120018543
15. *Soleymanzadeh A., Yousefi M., Kord S., Mohammadzadeh O.* A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 1375–1396. https://doi.org/10.1007/s13202-018-0533-5
16. *Firoozinia H., Abad K.F.H., Varamesh A.* A comprehensive experimental evaluation of asphaltene dispersants for injection under reservoir conditions // Pet. Sci. 2016. V. 13. P. 280–291. https://doi.org/10.1007/s12182-016-0078-5
17. *Dolati S., Zarei H., Kharrat R.* Asphaltene instability trends to predict asphaltene precipitation onset pressure: constrained for light and heavy crude oils // J. Dispers. Sci. Technol. 2015. V. 36. P. 103–110. https://doi.org/10.1080/01932691.2014.881261
18. *Yonebayashi H., Urasaki D., Uetani T.* Contribution from laboratory to field: Case studies of asphaltene precipitation risk evaluation // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 3358–3369. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02152
19. *Yonebayashi H., Miyagawa Y., Ikarashi M., Watanabe T., Maeda H., Yazawa N.* Determination of asphaltene-onset pressure using multiple techniques in parallel // SPE Prod. & Oper. 2018. V. 33. P. 486–497. https://doi.org/10.2118/181278-PA
20. *Subramanian S., Simon S., Sjöblom J.* Asphaltene precipitation models: A review // J. Dispers. Sci. Technol. 2016. V. 37. P. 1027–1049. https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1065418
21. *Flory P.J.* Thermodynamics of high polymer solutions // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 51–61. https://doi.org/10.1063/1.1723621
22. *Hirscberg A., DeJong L.N.J., Schipper B.A., Meijer J.G.* Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation // SPE J. 1984. V. 24. P. 283–293. https://doi.org/10.2118/11202-PA
23. *Zendehboudi S., Shafiei A., Bahadori A., James L.A., Elkamel A., Lohi A.* Asphaltene precipitation and deposition in oil reservoirs–Technical aspects, experimental and hybrid neural network predictive tools // Chem. Eng. Res. Des. 2014. V. 92. P. 857–875. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.001
24. *Burke N.E., Hobbs R.D., Kashou S.F.* Measurement and modeling of asphaltene precipitation // J. Pet. Technol. 1990. V. 42. P. 1440–1446. https://doi.org/10.2118/18273-PA
25. *Novosad Z., Costain T.G.* Experimental and modeling studies of asphaltene equilibria for a reservoir under CO_2 injection. In: 65th SPE Ann. Tech. Conf. and Exh. 23–28 September New Orleans. LA. 1990. https://doi.org/10.2118/20530-MS
26. *Kokal S.L., Najman J., Sayegh S.G., George A.E.* Measurement and correlation of asphaltene precipitation from heavy oils by gas injection // J. Can. Pet. Technol. 1992. V. 31. № 04. Paper Number: PETSOC-92-04-01. https://doi.org/10.2118/92-04-01
27. *Leontaritis K.J., Mansoori G.A.* Asphaltene flocculation during oil production and processing: A thermodynamic colloidal model. In: Paper SPE # 16258 presented at the SPE Int. Symp. Oil field Chem., 4–5th February 1987, San Antonio, Texas, USA (1987). https://doi.org/10.2118/16258-MS
28. *Victorov A.I., Firoozabadi A.* Thermodynamic micellizatin model of asphaltene precipitation from petroleum

fluids // AIChE J. 1996. V. 42. P. 1753–1764. https://doi.org/10.1002/aic.690420626

29. *Ameli F., Hemmati-Sarapardeh A., Dabir B., Mohammadi A.H.* Determination of asphaltene precipitation conditions during natural depletion of oil reservoirs: A robust compositional approach // Fluid Phase Equilibria. 2016. V. 412. P. 235–248. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.11.013
30. *Mohebbinia S., Sepehrnoori K., Johns R.T., Korrani A.K.N.* Simulation of asphaltene precipitation during gas injection using PC-SAFT EOS // J. Pet. Sci. Eng. 2017. V. 158. P. 693–706. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.09.008
31. *Nghiem L.X., Coombe D.A., Ali S.F.* Compositional simulation of asphaltene deposition and plugging. In: SPE Annual Technical Conf., 1998. Paper № SPE-48996-MS. https://doi.org/10.2118/48996-MS
32. *Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M.* SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids // Fluid Phase Equilibria. 1989. V. 52. P. 31–38. https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80308-5
33. *Chapman W.G., Sauer S.G., Ting D., Ghosh A.* Phase behavior applications of SAFT based equations of state–from associating fluids to polydisperse, polar copolymers // Fluid Phase Equilibria. 2004. V. 217. P. 137–143. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.05.001
34. *Mahmoudvand S., Shahsavani B., Parsaei R., Malayeri M.R.* Prediction of asphaltene precipitation upon injection of various gases at near-wellbore conditions: A simulation study using PC-SAFT EOS // Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles. 2019. V. 74. Art. № 63. 11 p. https://doi.org/10.2516/ogst/2019037
35. *Fahim M.A.* Prediction of asphaltene precipitation from empirical models // Pet. Sci. Technol. 2007. V. 25. P. 1605–1612. https://doi.org/10.1080/10916460600695504
36. *Fahim M.A.* Empirical equations for estimating ADE of crude oils // Pet. Sci. Technol. 2007. V. 25. P. 949–965. https://doi.org/10.1080/10916460500526981
37. *Ahmadi Y., Aminshahidy B.* Effects of hydrophobic CaO and SiO_2 nanoparticles on Asphaltene Precipitation Envelope (APE): an experimental and modeling approach // Oil Gas Sci. Technol. – Revue IFP Energies nouvelles. 2018. V. 73. Art. № 56. 11 p. https://doi.org/10.2516/ogst/2018052
38. *Abedini A., Abedini R.* Investigation of splitting and lumping of oil composition on the simulation of asphaltene precipitation, Pet. Sci. Technol. 2012. V. 30. P. 1–8. https://doi.org/10.1080/10916461003735137
39. *Buenrostro-Gonzalez E., Lira-Galeana C., Gil-Villegas A., Wu J.* Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments // AIChE J. 2004. V. 50. P. 2552–2570. https://doi.org/10.1002/aic.10243
40. M*ohammadi S., Rashidi F., Mousavi-Dehghani S.A., Ghazanfari M.H.* On the effect of temperature on precipitation and aggregation of asphaltenes in light live oils // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. P. 1820–1829. https://doi.org/10.1002/cjce.22555
41. *Yonebayashi H., Masuzawa T., Dabbouk C., Urasaki D.* Ready for gas injection: Asphaltene risk evaluation by mathematical modeling of Asphaltene Precipitation Envelope (APE) with integration of all laboratory deliverables // In: SPE/EAGE Reservoir Characterization and Simulation Conference held on Abu Dhabi UAE 19–21 October. 2009. https://doi.org/10.2118/125643-MS
42. *Silva N.A.E., da R. Oliveira V.R., Souza M.M.S., Guerrieri Y., Costa G.M.N.* New method to detect asphaltene precipitation onset induced by CO_2 injection // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 362. P. 355–364. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.10.053

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 820–826

УДК 541. 128

О МЕХАНИЗМЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ, ПАРОВОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ

© 2021 г. Э. Бузилло[1], В. И. Савченко[2], В. С. Арутюнов[1,2,3,*]

[1] *Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия*
[2] *Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия*
[3] *Федеральный исследовательский центр химической физики Российской академии наук, Москва, 119991 Россия*
[*] *E-mail: v_arutyunov@mail.ru*

Поступила в редакцию 23 июня 2021 г.
После доработки 30 июля 2021 г.
Принята к публикации 10 сентября 2021 г.

Проведено детальное кинетическое моделирование некаталитических процессов термического пиролиза метана, его паровой и углекислотной конверсии. Показана практически полная идентичность кинетики конверсии метана в этих процессах. Данный факт позволяет утверждать, что в диапазоне температур 1400–1800 K во всех рассматриваемых процессах начальной стадией конверсии метана является его термический пиролиз. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по пиролизу метана. Для рассматриваемого температурного интервала в приближении кинетики первого порядка получены аррениусовские выражения (предэкспоненциальные множители и энергия активации) для скорости конверсии метана в указанных процессах, которые могут быть полезны для предварительных оценок и инженерных расчетов.

Ключевые слова: природный газ, метан, синтез-газ, пиролиз, паровая конверсия, углекислотная конверсия

DOI: 10.31857/S0028242121060071

Природный газ, включая его нетрадиционные разновидности, прежде всего, сланцевый газ и газовые гидраты, является основным ресурсом углеводородов для мировой экономики [1, 2], что диктует необходимость повышения эффективности его конверсии в наиболее востребованные химические продукты и моторные топлива. Основой современных крупнотоннажных процессов химической конверсии природного газа являются его пиролиз и конверсия в синтез-газ [3]. Наряду с традиционным процессом каталитической паровой конверсии природного газа в синтез-газ [4, 5] в последнее время растет интерес к альтернативным процессам получения синтез-газа, в том числе автотермическому риформингу (Auto-thermal Reforming – ATR) [6], окислительному пиролизу с одновременным получением ацетилена и синтез-газа [7], некаталитическим окислительным процессам фильтрационной [8, 9] и матричной конверсии [10, 11]. Помимо собственно парциального окисления метана важнейшими стадиями всех этих газофазных процессов являются пиролиз метана и его взаимодействие с продуктами окислительной конверсии – парами воды и углекислым газом:

$$CH_4 \rightarrow \text{продукты}, \quad (1)$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO, \quad (2)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO. \quad (3)$$

Кинетике и термодинамике каталитических процессов паровой и углекислотной конверсии метана в последние годы было посвящено большое число

работ, например [12, 13]. Гораздо менее исследованы некаталитические процессы паровой и углекислотной конверсии метана. Во всяком случае, нам не удалось найти сколько-нибудь содержательных работ по кинетике этих процессов в рассматриваемом диапазоне условий. Проведенный нами ранее кинетический анализ процессов паровой [14] и углекислотной конверсии метана [15] показал, что в обоих случаях конверсия метана и образование водорода начинаются значительно раньше конверсии H_2O и CO_2, соответственно (рис. 1).

Кинетический анализ этих процессов позволил сделать предположение, что в исследуемом диапазоне температур 1400–1800 K несмотря на присутствие H_2O и CO_2 первоначальной стадией конверсии метана является его термический пиролиз с образованием водорода, этилена и ацетилена. Последний, в силу своей термодинамической стабильности в данном температурном интервале, является основным углеводородным продуктом пиролиза метана, а в ходе процессов паровой и углекислотной конверсии его концентрация достигает значительной величины. Заметная конверсия паров воды и углекислого газа начинается только после появления ацетилена в продуктах (рис. 1) и происходит в результате их взаимодействия с атомами $H^{\bullet}$, образующимися при пиролизе метана и в последующей реакции радикалов $OH^{\bullet}$ с ацетиленом [15].

Серьезным аргументом в пользу данного механизма некаталитического парового и углекислотного риформинга метана может стать сопоставление скорости конверсии метана в этих процессах со скоростью его термического пиролиза в данных условиях. В настоящей работе такое сопоставление для давления 1 атм было проведено на основе детального кинетического моделирования рассматриваемых процессов. Были также получены аррениусовские выражения для скорости указанных процессов конверсии метана в рассматриваемом температурном интервале, которые могут быть полезны для предварительных оценок и инженерных расчетов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для анализа кинетики рассматриваемых процессов и получения аррениусовских выражений, описывающих скорость конверсии метана при их

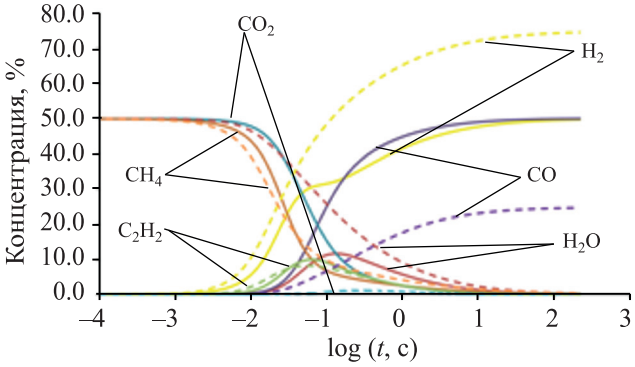


Рис. 1. Расчет кинетики углекислотной (сплошные линии) и паровой (пунктирные линии) конверсии метана в изотермических условиях при CH_4/CO_2 = 1:1 и CH_4/H_2O = 1:1. T = 1600 K [15].

протекании, было проведено их кинетическое моделирование при давлении 1 атм в диапазоне температур 1400–1800 K с интервалом 100 K. Моделирование проводили с использованием хорошо зарекомендовавшего себя для данных условий детального кинетического механизма AramcoMech3.0 [16], используя стандартный программный пакет ANSYS Chemkin-Pro.

Для получения аррениусовских выражений, описывающих скорость конверсии метана в каждом из рассматриваемых процессов, на основе детального расчета его кинетики при каждой конкретной температуре подбирали выражение, наиболее точно описывающее конверсию метана. Подбор проводили на основе выражения константы скорости первого порядка, хорошо выполняющегося для конверсии метана в этих условиях [17–19]. С использованием пакета Curve Fitting Toolbox программного обеспечения MATLAB был проведен экспоненциальный фитинг кинетики изменения концентрации метана, полученной на основе детального кинетического механизма. Для подбора использован метод наименьших квадратов, алгоритм «Trust-Region». Для фитинга применяли результаты моделирования только в интервале значений конверсии метана от 20 до 70%, так как начальная и конечная стадии этих сложных радикальных процессов уже не описываются простой кинетикой первого порядка.

На основании полученных в результате фитинга выражений для констант скорости конвер-

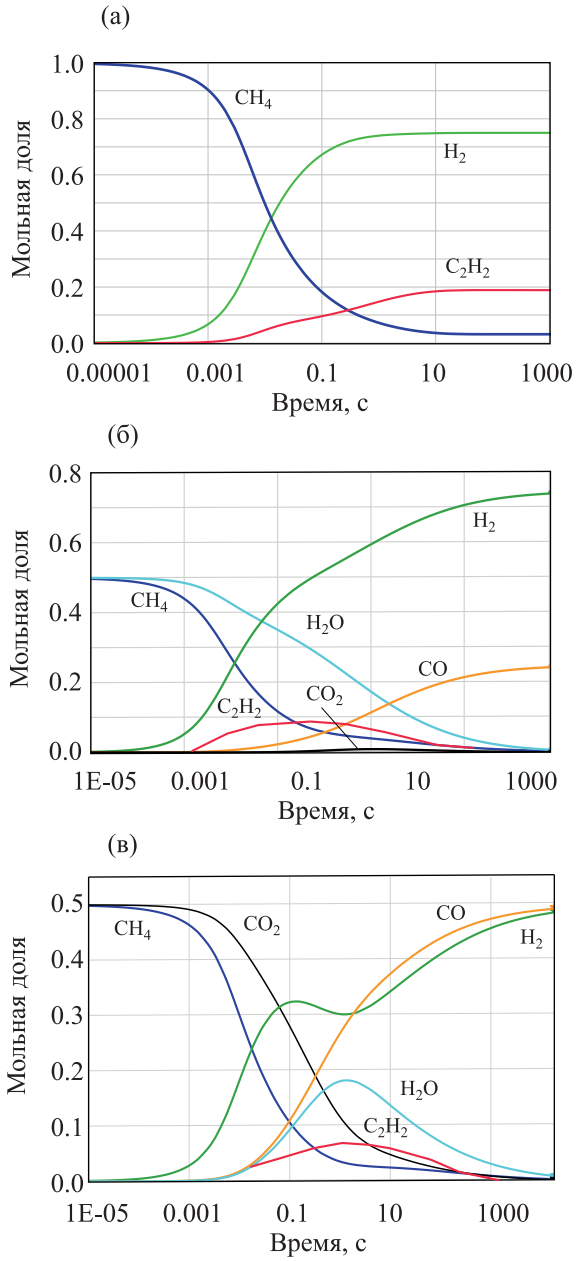


Рис. 2. Кинетика изменения мольной доли реагентов и продуктов при пиролизе (а), паровой конверсии (б) и углекислотной конверсии метана (в). Расчет на основе механизма AramcoMech 3.0. T = 1700 K, P = 1 атм.

сии метана в интервале 1400–1800 K для каждого исследуемого процесса были получены значения эффективной энергии активации $E_{эфф}$, и предэкспоненциального фактора k_0 как, соответственно, умноженный на газовую постоянную R угловой коэффициент и ордината точки пересечения линейного графика аррениусовской зависимости с осью ординат.

$$\ln k = \ln k_0 - E_{эфф}/RT,$$

где k – константа скорости, $с^{-1}$; k_0 – предэкспоненциальный фактор, $с^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная (R = 8.314 Дж/моль K); T – температура, K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование процессов конверсии метана

В работах [14, 15] нами было сформулировано предположение о том, что процессы паровой и углекислотной конверсии метана протекают через стадию его предварительного термического пиролиза в ацетилен. В работах [15, 20] этот вывод был обобщен и на более тяжелые гомологи метана. Для обоснования этого вывода в данной работе было проведено сопоставление кинетики конверсии метана в процессах паровой и углекислотной конверсии метана с кинетикой его конверсии при термическом пиролизе. На рис. 2 представлены рассчитанные зависимости изменения концентрации реагентов и продуктов при пиролизе, паровой и углекислотной конверсии метана. Их сопоставление показывает, что во всех рассматриваемых случаях конверсия метана протекает практически одинаково и за одно и то же время, что более наглядно демонстрирует рис. 3, а основным, наряду с водородом, продуктом, накапливающимся на начальной стадии, является ацетилен.

При паровой и углекислотной конверсии изменение концентрации воды и углекислого газа, соответственно, протекает с заметным отставанием от изменения концентрации метана. При углекислотной конверсии метана образовавшийся в результате пиролиза метана водород вступает в обратную реакцию водяного газа

$$H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O, \quad (4)$$

что приводит к росту концентрации паров воды. Однако вследствие наличия в системе еще не прореагировавшего метана, а также в результате прямой реакции водяного газа

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2, \quad (5)$$

концентрация паров воды проходит через максимум и затем быстро снижается практически до нуля.

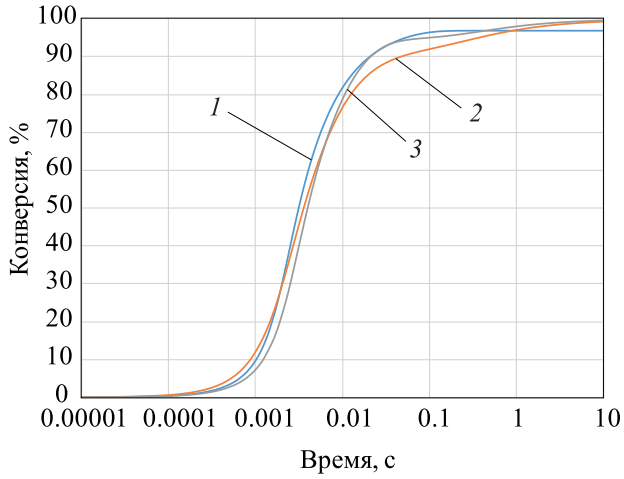


Рис. 3. Конверсия метана при пиролизе (*1*), паровой (*2*) и углекислотной конверсии (*3*). Расчет на основе модели AramcoMech 3.0. $P = 1$ атм. $T = 1700$ K.

Результаты, аналогичные представленным на рис. 3, были получены при сопоставлении рассматриваемых процессов конверсии метана для всех температур в диапазоне 1400–1800 K. Сопоставление кинетики конверсии метана в трех рассматриваемых процессах (рис. 3) не оставляет сомнений в ее идентичности. Присутствие паров воды и диоксида углерода вносит лишь незначительные изменения в конверсию метана в этих процессах.

Вывод аппроксимирующих выражений для констант скорости конверсии метана

Анализ литературных данных по пиролизу метана в рассматриваемом нами диапазоне условий [17–19] показывает возможность их аппроксимации на основе уравнения реакции первого порядка. В наших предыдущих работах [14] и [20] было показано, что в присутствии H_2O и CO_2 конверсия метана не зависит от их концентрации. Это является прямым следствием того, что паровая и углекислотная конверсия метана протекают не в результате его непосредственного взаимодействия с H_2O или CO_2, а при их взаимодействии с продуктами его термического пиролиза, конверсия метана и в этих процессах допускает аппроксимацию уравнением реакции первого порядка.

Для получения аппроксимирующих выражений, описывающих температурную зависимость скорости рассматриваемых процессов конверсии метана

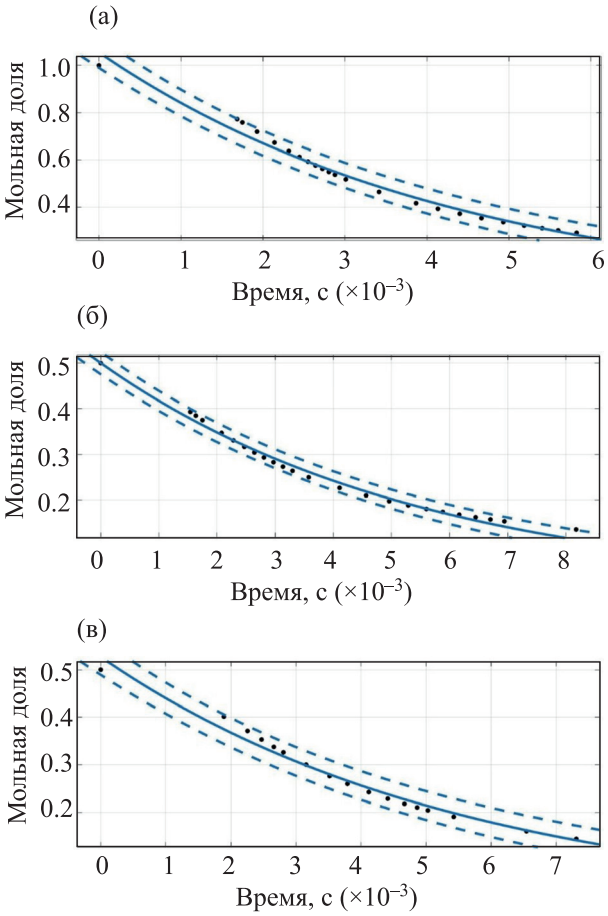


Рис. 4. Кинетика изменения мольной доли метана при моделировании процессов его пиролиза (а), паровой (б) и углекислотной (в) конверсии. $T = 1700$ K. $P = 1$ атм. Символы – результаты расчета по механизму AramcoMech 3.0, сплошная линия – аппроксимирующая кривая, пунктирные линии – пределы доверительного интервала (95%) аппроксимирующей функции.

в исследуемом интервале температур 1400–1800 K при $P = 1$ атм был проведен фитинг результатов детального моделирования на основе температурной зависимости Аррениуса. На рис. 4 представлены примеры такого фитинга для всех трех процессов при $T = 1700$ K. Как уже отмечалось, для фитинга брали результаты моделирования только в интервале значений конверсии от 20 до 70%, так как начальная и конечная стадии этих сложных радикальных процессов не описываются простой кинетикой первого порядка.

Приведенные на рис. 4 результаты показывают, что аппроксимация на основе экспоненциального фитинга вполне удовлетворительно описывает рассматриваемые процессы. На основании получен-

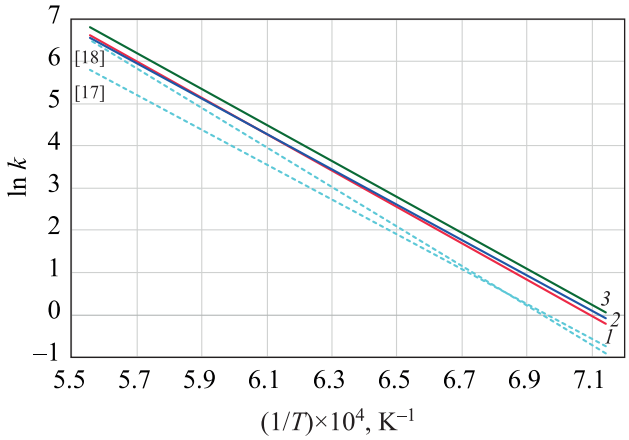


Рис. 5. Сравнение полученной кинетическим моделированием температурной зависимости констант скорости превращения метана (сплошные линии) в процессах паровой конверсии (*1*), пиролизе (*2*) и углекислотной конверсии (*3*) с экспериментальной температурной зависимостью констант скорости пиролиза метана (пунктирные линии) [17, 18].

ных для каждой температуры параметров аппроксимирующей функции в предположении константы скорости первого порядка были получены аррениусовские выражения для скорости рассматриваемых процессов (энергия активации в Дж/моль):

$$CH_4 \rightarrow \text{продукты};$$
$$k_1 = 1.73\times10^{13} \exp(-354\,200/RT),\ \text{с}^{-1},$$

$$CH_4\ (+H_2O) \rightarrow 3H_2 + CO;$$
$$k_2 = 1.88\times10^{13} \exp(-358\,300/RT),\ \text{с}^{-1},$$

$$CH_4\ (+CO_2) \rightarrow 2H_2 + 2CO;$$
$$k_3 = 0.90\times10^{13} \exp(-348\,200/RT),\ \text{с}^{-1}.$$

Поскольку в данном случае все рассматриваемые процессы конверсии метана формально протекают как мономолекулярные, и, при наличии второго реагента, их скорость не зависит от его концентрации, реагент взят в скобки и только обозначает конкретный процесс и баланс образующихся при этом продуктов.

Выражения,, полученные фитингом результатов кинетического моделирования, можно сопоставить с выражением для константы скорости пиролиза метана, полученным на основе анализа большого массива экспериментальных данных в диапазоне температур 1100–1700 K в работах [18, 19]:

$$CH_4 \rightarrow \text{продукты};$$
$$k_1 = (0.3\pm0.1)\times10^{13} \exp[-(343\,100 \pm 12\,600)/RT],\ \text{с}^{-1}.$$

Следует отметить, что для скорости конверсии паров H_2O в процессе паровой конверсии метана аналогичным фитингом результатов детального кинетического моделирования в также хорошо выполняющемся в данном случае приближении реакции первого порядка было получено выражение:

$$k_{H_2O} = 0.12\times10^{13} \exp(-362\,120/RT),\ \text{с}^{-1}.$$

А для скорости реакции первого порядка конверсии CO_2 в процессе углекислотной конверсии метана было получено выражение

$$k_{CO_2} = 0.14\times10^{13} \exp(-339\,720/RT),\ \text{с}^{-1}.$$

Константы скорости конверсии обоих реагентов в соответствующих процессах очень близки, однако обращает на себя внимание, что при практически одинаковых предэкспоненциальных множителях эффективная энергия активации конверсии диоксида углерода немного ниже, чем конверсии паров воды, несмотря на более благоприятную термохимию паровой конверсии метана по сравнению с углекислотной. Это также является следствием отсутствия прямого взаимодействия этих молекул с метаном, что вполне возможно в такой сложной кинетической системе.

На рис. 5 в аррениусовских координатах представлены полученные в результате кинетического моделирования выражения для констант скорости всех трех исследованных процессов конверсии метана. Можно отметить, что они практически совпадают между собой и в пределах точности их определения вполне согласуются с результатами экспериментов по пиролизу метана в данном температурном диапазоне.

Очевидно, что полученные кинетическим моделированием значения эффективной энергии активации всех трех рассматриваемых процессов конверсии метана практически совпадают. Небольшое, на уровне ~4 кДж/моль, различие скорее всего, связано с определенным произволом в выборе конкретных аппроксимирующих выражений для описания расчетных результатов, и вряд ли имеет какой-либо реальный смысл. Таким образом, полученные результаты можно рассматривать как кинетическое доказательство выдвинутого в [14, 15]

предположения о том, что в области температур 1400–1800 K все рассматриваемые процессы конверсии метана протекают через стадию его термического пиролиза.

Стоит обратить внимание на то, что во всех рассмотренных случаях эффективная энергия активации конверсии метана значительно, почти на 100 кДж/моль, ниже энергии разрыва первой C–H-связи в молекуле метана $E_{CH_3–H}$ = 432.4 кДж/моль [21]. Видимо, значительная часть этого различия связана с радикально-цепным характером пиролиза метана в этих условиях, которое приводит к его автоускорению, что отражается на величине эффективной энергии активации. Ускоряющее влияние на пиролиз метана таких его продуктов, как ацетилен и этилен, было показано экспериментально [17].

Более низкое значение энергии активации пиролиза метана, полученное в экспериментальных работах, вполне естественно и может быть вызвано следующими причинами:

– наличием в исследуемом реальном газе примеси более тяжелых углеводородов, имеющих значительно более низкую энергию активации пиролиза;

– вкладом в экспериментальные результаты имеющих значительно более низкую энергию активации гетерогенных процессов, протекающих на поверхности лабораторных реакторов, которые, как правило, имеют небольшие размеры и, соответственно, высокое отношение площади поверхности к объему.

Немного более низкая экспериментальная скорость пиролиза метана может быть вызвана снижением скорости его конверсии из-за ухода части активных радикалов в процессы образования более тяжелых продуктов и сажи, которые не учитывает используемая в данном исследовании кинетическая модель.

Таким образом, кинетическое моделирование рассмотренных процессов конверсии метана убедительно подтверждает единый механизм их начальной стадии, определяемой процессом пиролиза метана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление результатов детального кинетического моделирования процессов термического пиролиза метана, а также его паровой и углекислотной конверсии показало практически полную идентичность кинетики конверсии метана, что позволяет рассматривать это как доказательство того, что в диапазоне температур 1400–1800 K первоначальной стадией конверсии метана является его термический пиролиз, на который слабо влияет присутствие H_2O и CO_2. Полученные результаты вполне согласуются с экспериментальными данными по пиролизу метана. Получены аррениусовские выражения для скорости конверсии метана в указанных процессах в рассматриваемом температурном интервале, которые могут быть полезны для предварительных оценок и инженерных расчетов при практической реализации процессов переработки природного газа.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бузилло Эммануэль (Bussilo Emmanuel) – бакалавр по спец. «Химическая инженерия», Римский Университет «Сапиенца», магистрант Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И.М. Губкина. ORCID 0000-0002-3456-0351

Савченко Валерий Иванович, д.х.н., профессор, гл. научный сотрудник Института проблем химической физики. ORCID 0000-0001-9823-6844

Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф., гл. науч. сотрудник Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова РАН и Института проблем химической физики РАН, проф. Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. ORCID 0000-0003-0339-0297

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы ФНИ государственных академий наук. Номер темы ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (Номер госрегистрации АААА-А19-119022690098-3). Номер темы ФИЦ ХФ РАН 0082-2019-0014 (Номер госрегистрации АААА-А20-120020590084-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. BP Energy Outlook 2035: February 2015. URL: http://www.bp.com/energyoutlook (дата обращения 10.03.2021).

2. *Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В.* Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 8. С. 777–804 [*Arutyunov V.S., Lisichkin G.V.* Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels? // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 8. P. 777–804. https://doi.org/10.1070/RCR4723].
3. *Савченко В.И., Макарян И.А., Арутюнов В.С.* Анализ зарубежных промышленных технологий по переработке углеводородных газов и оценка перспектив их реализации в нефтегазохимическом комплексе России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2013. № 11. С. 3–12.
4. *Rostrup-Nielsen J.R.* Syngas in perspective // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 243–247. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00454-0
5. *Махлин В.А., Цецерук Я.Р.* Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа // Хим. пром. сегодня. 2010. № 3. С. 6–17.
6. *Dybkjær Ib, Aasberg-Petersen K.* Synthesis gas technology large-scale applications // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. P. 607–612. https://doi.org/10.1002/cjce.22453
7. *Zhang Q., Wang J., Wang T.* Enhancing the acetylene yield from methane by decoupling oxidation and pyrolysis reactions: A Comparison with the partial oxidation process // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 30. P. 8383–8394. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00817
8. *Kostenko S.S., Ivanova A.N., Karnaukh A.A., Polianczyk E.V.* Conversion of methane to synthesis gas in a non-premixed reversed-flow porous bed reactor: A kinetic modeling // Chem. Eng. Proc. Proc. Intensification 2017. V. 122. P. 473–486. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.014
9. *Fierro M., Requena P., Salgansky E., Toledo M.* Experimental investigation of reverse flow porous medium reactor with premixed and non-premixed flames // Chem. Eng. J. 2021. V. 425. 130178. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130178
10. *Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Shapovalova O.V.* 3D Matrix Burners: A Method for small-scale syngas production // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53 (5). P. 1754–1759. https://doi.org/10.1021/ie4022489
11. *Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Fokin I.G., Nikitin A.V., Strekova L.N.* New conceptions for small-scale GTL // Chem. Eng. J. 2015. V. 282. P. 206–212. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.082
12. *Al-Sayari S.A.* Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas // The Open Catalysis J.. 2013. V. 6. P. 17–28. https://doi.org/10.2174/1876214X20130729001
13. Nematollahi B., *Rezaei M., Lay E.N., Khajenoori M.* Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation // J. Nat. Gas Chem. 2012. V. 21. P. 694–702. https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60421-0
14. *Savchenko V.I., Nikitin A.V., Sedov I.V., Ozerskii A.A., Arutyunov V.S.* The role of homogeneous steam reforming of acetylene in the partial oxidation of methane to syngas in matrix type converters // Chem. Eng. Sci., 2019. V. 207. P. 744–751. https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.012
15. *Savchenko V.I., Zimin Ya.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S.* Non-catalytic dry reforming of C_1–C_4 hydrocarbons at 1400–1800 K // J. of CO_2 Utilization. 2021. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490
16. NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Mechanism Downloads. [электронный ресурс]. URL: http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/# (дата обращения 09.05.2021)
17. *Арутюнов В.С., Веденеев В.И.* Пиролиз метана в области температур 1000–1700 K // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 12. С. 2663–2684 [*Arutyunov V.S., Vedeneev V.I.* Pyrolysis of methane in the temperature range 1100–1700 K // Russ. Chem. Reviews. 1991. V. 60. P. 1384–1397. https://doi.org/10.1070/RC1991v060n12ABEH001154
18. *Kevorkian V., Heath C.E., Boudart M.* The decomposition of methane in shock waves // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 8. P. 964–968. https://doi.org/10.1021/j100837a002
19. *Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Мошкина Р.И., Ушаков В.А.* Пиролиз метана в статических условиях в области температур 1100–1400 K // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 267–273 [*Arutyunov V.S., Vedeneev V.I., Moshikina R.I., Ushakov V.A.* Pyrolysis of methane under static conditions at 1100–1400 K // Kinetics and Catalysis. 1991. V. 32. № 2. P. 234–240].
20. *Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С.* Некаталитическая паровая конверсия углеводородов C_1–C_4 // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 520–531. [*Savchenko V.I., Zimin Ya.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S.* Non-Catalytic Steam Reforming of C_1–C_4 Hydrocarbons // Petrol. Chemistry, 2021. V. 61. № 7. P. 762–772. https://doi.org/10.1134/S0965544121070021].
21. *Ruscic B.* Active thermochemical tables: sequential bond dissociation enthalpies of methane, ethane, and methanol and the related thermochemistry // J. Phys. Chem. A 2015. V. 119. № 28, P. 7810–7837. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01346

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 827–837

УДК 541.128:542.97:547.21:549.67

НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Mo/HZSM-5

© 2021 г. Ж. Б. Будаев[1,*], Л. Л. Коробицына[2], Е. П. Мещеряков[1], И. А. Курзина[1], А. В. Восмериков[1,2,]**

[1] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, 634050 Россия
[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия
[*]E-mail: budaev17@mail.ru
[**]E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 9 июля 2021 г.
После доработки 22 июля 2021 г.
Принята к публикации 10 августа 2021 г.

В работе исследуется влияние наличия дополнительной мезопористой структуры на физико-химические, текстурные и каталитические свойства Mo/HZSM-5 – катализатора дегидроароматизации метана. Мезопористую структуру создавали добавлением технического углерода марки П354 в ходе синтеза цеолита типа ZSM-5, который удаляли при последующем прокаливании образца. Размер гранул катализатора составлял 0.5–1.0 мм; их получали прессованием порошка цеолита в таблетки с последующим измельчением и отбором фракции с помощью сит. Приведены и описаны результаты изучения кинетики процесса дегидроароматизации метана, рентгенофлуоресцентного анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что добавление технического углерода при синтезе цеолита приводит к повышению активности катализатора в отношении образования ароматических углеводородов и стабильности его работы в процессе неокислительной конверсии метана.

Ключевые слова: метан, неокислительная конверсия метана, цеолит, мезопоры, технический углерод

DOI: 10.31857/S0028242121060083

В попутном нефтяном газе метан содержится в значительно меньшем количестве, чем в природном газе, но, как правило, при добыче попутного газа происходит его сжигание вместе с гомологами на факельных установках. Поэтому очень важным является создание методов переработки метана в полезные химические продукты [1].

В 1993 г. Ванг с соавторами [2] сообщили о реакции дегидроароматизации (ДГА) метана в неокислительных условиях в проточном реакторе с использованием цеолита структурного типа ZSM-5, модифицированного молибденом. По сравнению с окислительным процессом бескислородные условия привели к более высокой селективности по целевому продукту – бензолу.

Впоследствии в данном направлении проведено довольно много исследований, в которых в качестве активных компонентов были использованы различные переходные металлы [3, 4], среди которых наиболее эффективным оставался Mo. Показано, что оптимальное содержание молибдена в цеолите составляет 2–6 мас. % [5–7]. Был исследован широкий круг носителей и установлено, что наиболее эффективным в процессе ДГА является цеолит ZSM-5 [7–10]. Однако данный цеолит обладает рядом недостатков – узкие каналы в его структуре затрудняют процессы массопереноса и способствуют повышенному коксообразованию, что приводит к быстрой потере активности катализаторов на его основе [11].

Существуют различные способы создания дополнительной мезопористой структуры в матрице цеолита. В основном они делятся на две категории: прямой синтез с углеродными материалами (углерод и полимеры) [12, 13], которые впоследствии окисляются; постобработка цеолита различными солями и щелочами [14, 15]. Один из самых простых способов – добавление к цеолиту нанопорошка угля с последующим отжигом; этот метод лишен необходимости поддерживать дополнительные условия для полимеризации углеводородного темплата и не требует проведения дополнительных стадий в процессе синтеза.

В данной работе для формирования дополнительной мезопористой структуры использовался первый подход: мезопористую структуру создавали добавлением технического углерода марки П354 в ходе синтеза цеолита типа ZSM-5, который удаляли при последующем прокаливании образца.

Цель работы – исследование влияния наличия мезопористой структуры в цеолите на физико-химические и каталитические свойства катализатора Mo/HZSM-5 в процессе ДГА метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 = 40 были получены методом гидротермальной кристаллизации из щелочных алюмокремнегелей [16], источником кремния в которых служило жидкое стекло. В качестве структурообразующих добавок были использованы гексаметилендиамин (ГМДА) и технический углерод С (марка – П354, производитель «Центр новых химических технологий ИК СО РАН», г. Омск). Кристаллизацию проводили в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами в течение трех суток при температуре 175°С. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фазы фильтрованием, отмывали от избытка щелочи дистиллированной водой и сушили при 110°С в атмосфере воздуха в течение 8 ч. Для удаления ГМДА и углерода полученные образцы прокаливали при 550°С в течение 16 ч в атмосфере воздуха. Перевод цеолитов в активную Н-форму осуществляли декатионированием 25%-ным водным раствором NH_4Cl в течение 2 ч при 90°С с последующим промыванием дистиллированной водой и прокаливанием при 550°С в течение 6 ч.

Катализаторы Mo/HZSM-5 готовили методом сухого механического смешения Н-формы синтезированных цеолитов с наноразмерным порошком Mo, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона [17]. Смешение осуществляли в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Полученные смеси прокаливали в муфельной печи при температуре 550°С в течение 4 ч в атмосфере воздуха.

Качество полученных цеолитов контролировали с помощью метода ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры образцов снимали на спектрометре «Nicolet 5700» в области 4000–400 $см^{-1}$. Степень кристалличности цеолитов определяли по методике, описанной в работе [18]. Состояние молибдена в катализаторах определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS-анализ) на приборе фирмы PHI, VersaProbe II. Количественное содержание Mo в образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на последовательном волнодисперсионном ретгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на CuK_α-излучении. Фазовый состав определен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Исследования морфологии цеолитов осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F. Оценку параметров пористой структуры и определение площади удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020). Удельную поверхность рассчитывали по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота (метод БЭТ). Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим установить распределение кислотных центров по силе и их концентрацию.

Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты 99.95 об. %) проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 750°С и атмосферном давлении; объемная скорость подачи метана составляла 1000 $ч^{-1}$. Объем загружаемого в трубчатый кварцевый реактор катализатора составлял

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых образцов

Образец	Концентрация Mo, мас. %	$S_{уд}$, м^2/г	Суммарный объем пор, см^3/г	Объем мезопор, см^3/г	Объем микропор, см^3/г	Средний размер пор, нм
HZSM-5	0	333	0.20	0.062	0.127	2.4
HZSM-5/1C	0	329	0.20	0.068	0.123	2.5
HZSM-5/2C	0	301	0.21	0.075	0.125	2.5
4Mo/HZSM-5	4.25	285	0.17	0.049	0.107	2.4
4Mo/HZSM-5/1C	4.29	293	0.18	0.056	0.109	2.4
4Mo/HZSM-5/2C	5.28	300	0.18	0.059	0.108	2.5

1.0 см^3, а размер его гранул – 0.5–1.0 мм; их получали прессованием порошка цеолита в таблетки с последующим измельчением и отбором фракции с помощью сит. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния добавления углеродного темплата на физико-химические и каталитические свойства систем Mo/HZSM-5 была приготовлена серия образцов без углерода и с добавлением 1.0 и 2.0 мас. % технического углерода в ходе синтеза. Полученные цеолиты модифицировали нанопорошком молибдена из расчета его содержания в катализаторах 4 мас. %. Были получены и исследованы следующие образцы: HZSM-5; HZSM-5/1C; HZSM-5/2C (без молибдена), а также образцы, содержащие молибден: 4Mo/HZSM-5; 4Mo/HZSM-5/1C; 4Mo/HZSM-5/2C. В табл. 1 приведены основные характеристики полученных образцов.

Видно, что с увеличением количества вводимого углерода при синтезе цеолита площадь удельной поверхности несколько снижается, объем микропор остается примерно на одном уровне, а объем мезопор растет приблизительно на 6–7%. При добавлении молибдена к полученным цеолитам все исследуемые показатели снижаются, однако тенденции, наблюдаемые для исходных образцов, сохраняются и после добавления молибдена, т.е. объем микропор не изменяется, а объем мезопор увеличивается на 6–9% с ростом количества введенного углерода.

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов показали, что положение и относительные интенсивности рефлексов дифрактограмм идентичны рефлексам рентгенограммы эталонного цеолита ZSM-5 [19] для всех образцов. Вид дифрактограмм в зависимости от количества углерода, используемого при синтезе цеолита, не изменяется. Таким образом, добавка углерода не влияет на фазовый состав получаемых образцов. На основании анализа дифрактограмм можно сказать, что образцы хорошо кристаллизованы и не содержат в своем составе примесных фаз. Положения основных пиков дифрактограмм между собой совпадают, что свидетельствует об идентичности кристаллической структуры синтезированных образцов. Все образцы принадлежат к цеолиту типа ZSM-5 ромбической сингонии. На рентгенограммах образцов, содержащих молибден, не удается зафиксировать характеристические пики соединений молибдена из-за его недостаточно высокой концентрации в образцах [20]. При невысоких загрузках кристаллический MoO_3 не обнаруживается и Mo находится в аморфной фазе.

Исследования методом ИК-спектроскопии (рис. 1) показали, что цеолиты имеют полосу поглощения в области 550–560 см$^{-1}$, относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$ каркаса, обусловленную присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяющую структуру цеолита.

Степень кристалличности образцов оценивали по отношению оптических плотностей полос поглощения в области 550 и 450 см$^{-1}$, которая для всех образцов была равной 100% [18]. Таким образом, несмотря на то, что структурообразующие добавки, используемые при синтезе цеолитов, были различны, все полученные образцы относятся к цеолиту типа ZSM-5.

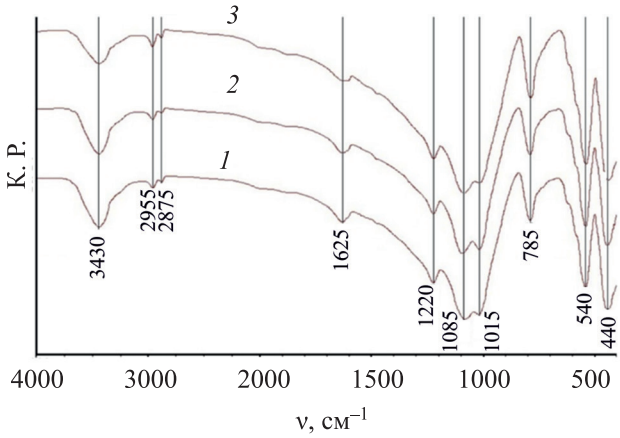


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых образцов: *1* – HZSM-5; *2* – HZSM-5/1C; *3* – HZSM-5/2C.

Для оценки состояния молибдена в катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C были проведены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения этого образца и распределение элементов по объему частицы.

На изображениях ПЭМ не обнаруживаются крупные включения оксида молибдена в частицу цеолита. Из элементного MoL картирования можно увидеть, что молибден относительно равномерно распределяется по объему цеолита. Однако есть некоторые области локализации молибдена, на светлопольном изображении частицы катализатора присутствуют темные тона, которые соответствуют более высокому содержанию Mo на рис. 2д.

Для более точного понимания распределения молибдена внутри цеолита был проведен элементный анализ в областях повышенной концентрации Mo, а также на областях, выбранных случайным образом (табл. 2, рис. 3).

Как видно из данных рис. 2 и табл. 2, в темных областях светлопольного изображения катализатора концентрация молибдена, как и предполагалось, выше. Таким образом, можно отметить, что молибден распределяется по всему объему катализатора

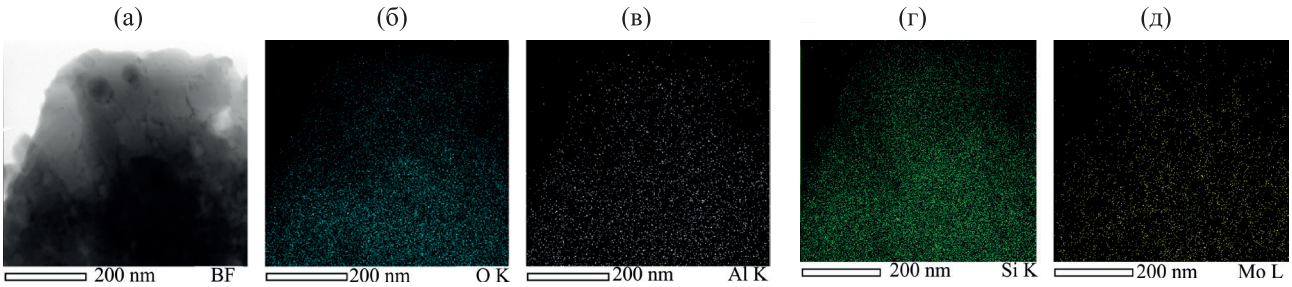


Рис. 2. ПЭМ-изображение частицы катализатора 4Mo/HZSM-5/1C (а) и распределение элементов по объему катализатора: (б) – кислорода; (в) – алюминия; (г) – кремния; (д) – молибдена.

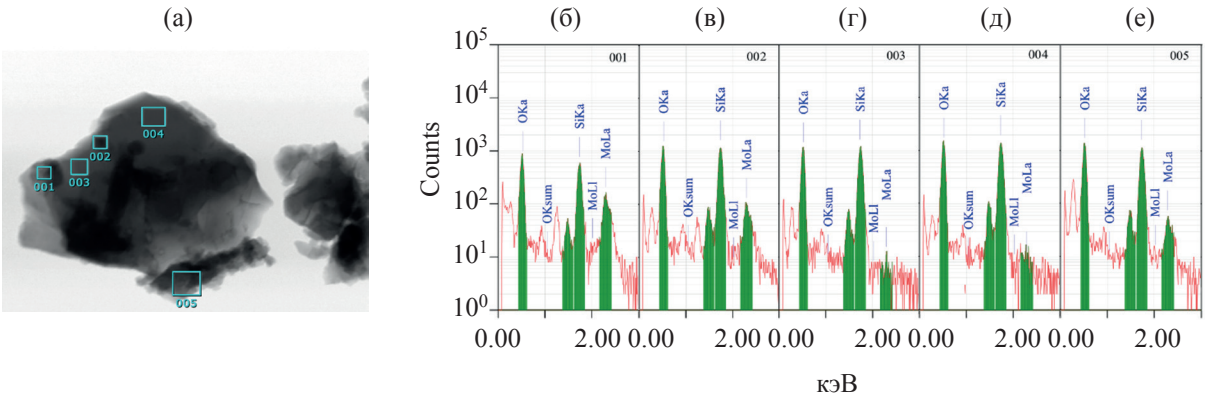


Рис. 3. Области определения элементного анализа (а) и спектры в области: 001 (б); 002 (в); 003 (г); 004 (д); 005 (е).

Таблица 2. Элементный состав в выделенных областях образца 4Mo/HZSM-5/1C

Область	Концентрация Mo, ат. %	Концентрация Si, ат. %	Концентрация Al, ат. %	Концентрация O, ат. %
001	5.52	18.61	1.12	74.75
002	2.29	24.63	1.32	71.75
003	0.15	26.24	1.34	72.28
004	0.06	25.32	1.55	73.07
005	1.10	22.92	1.04	74.93

Таблица 3. Концентрация молибдена в образцах по данным XPS-метода

Образец	Mo/Si (на поверхности)	Mo/Si (после протравки)
4Mo/HZSM-5	0.25	0.29
4Mo/HZSM-5/1C	0.43	0.44
4Mo/HZSM-5/2C	0.59	0.59

без образования крупных агрегатов. Распределение молибдена относительно равномерно, однако присутствуют области, в которых молибден локализован в больших количествах. Это, по-видимому, связано с методом приготовления катализаторов.

Для оценки состояния молибдена в образцах были проведены исследования методом XPS (рис. 4а, б). Как можно видеть из представленных рисунков на поверхности всех образцов молибден находится в виде шестивалентного оксида.

Для оценки состояния молибдена внутри образца проводили послойное травление в течение 7 мин. После процедуры травления выявлено, что внутри катализатора молибден находится в виде MoO_3, однако в образцах также присутствует и MoO_2, и, как видно из интенсивностей пиков, его доля уменьшается с увеличением количества углерода, который вводили при синтезе. Это означает, что молибден в ходе получения катализатора может не полностью окислиться, в первую очередь окисляется молибден, находящийся на поверхности цеолита, который в дальнейшем затрудняет возможность окисления металла в его объеме. По-видимому, при большем количестве добавляемого нанопорошка углерода образуется меньшее количество MoO_2, а созданная мезопористая структура обеспечивает доступ к большему количеству молибдена в катализаторе. Ввиду особенностей условий снятия спектров образцов не удается точно определить структуру кремния и алюминия в них.

В табл. 3 приведены результаты, показывающие распределение молибдена внутри образца. Поскольку количественный анализ алюминия и кислорода имеют большую погрешность из-за фона от подложки, распределение оценивалось по отношению концентрации молибдена к кремнию. Видно, что для образца 4Mo/HZSM-5 концентрация молибдена выше в объеме цеолита, чем на поверхности, т.е. распределение молибдена неравномерное.

С повышением концентрации вводимого технического углерода в реакционную смесь в процессе синтеза цеолита, равномерность распределения молибдена повышается. Причиной этого может служить то, что мезопористая структура позволяет нанопорошку молибдена при механическом смешении с цеолитом лучше распределяться в образце. Равномерность распределения растет с увеличением количества мезопор в цеолите.

В табл. 4 приведены кислотные характеристики цеолитов, синтезированных без добавки и с добавлением различного количества технического углерода, а также Mo-содержащих катализаторов, полученных на их основе.

Исследования кислотных свойств полученных катализаторов показали, что исходный цеолит имеет два типа кислотных центров: слабокислотные с температурой максимума пика на термодесорбционной кривой 240°C и сильнокислотные центры с температурой максимума пика 480°C; суммарная концентрация кислотных центров, определенная по количеству десорбированного аммиака, составляет 1174 мкмоль/г (табл. 4). Добавление 1.0 мас. % технического углерода на стадии гидротермального синтеза цеолита приводит к снижению концентра-

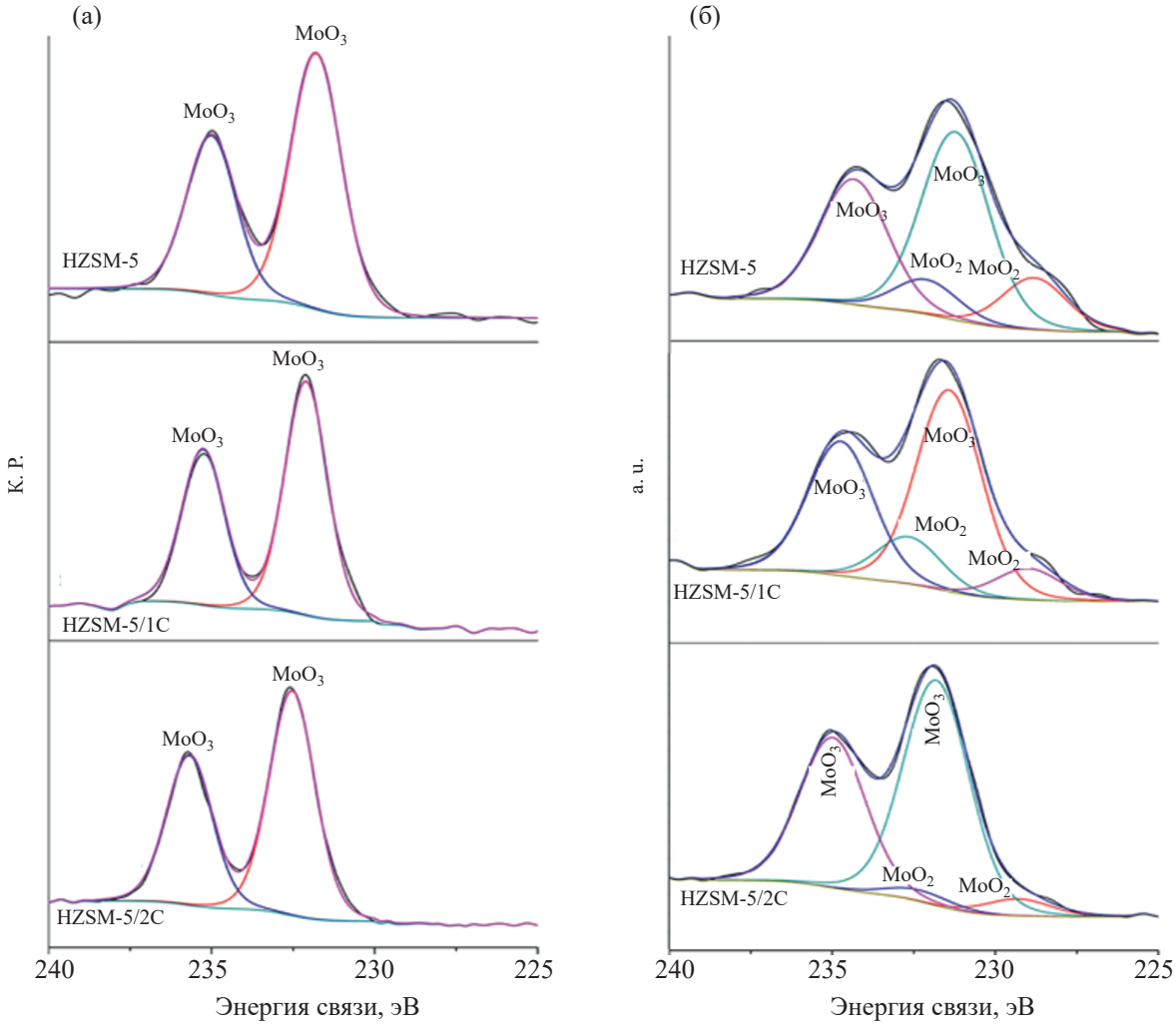


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS-спектры) оксида молибдена в различных образцах: (а) – внешний слой катализатора; (б) – после послойного травления в течение 7 мин.

Таблица 4. Кислотные характеристики цеолитов и катализаторов на их основе[a]

Образец	Температура, °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
HZSM-5	240	480	893	281	1174
HZSM-5/1C	240	480	636	280	916
HZSM-5/2C	240	480	635	254	889
4Mo/HZSM-5	200	470	703	278	981
4Mo/HZSM-5/1C	200	470	680	274	954
4Mo/HZSM-5/2C	200	470	617	229	846

[a] T_I и T_{II} – температуры максимума низко- и высокотемпературных пиков соответственно; C_I и C_{II} – концентрация слабых и сильных кислотных центров соответственно; C_Σ – суммарная концентрация кислотных центров.

ции слабых кислотных центров, при этом их сила не изменяется. С ростом концентрации добавляемого углерода до 2.0 мас. % существенных изменений в кислотных свойствах цеолита не происходит, лишь несколько снижается концентрация сильных кислотных центров. Модифицирование полученных цеолитов молибденом приводит во всех случаях к сдвигу максимумов пиков в более низкотемпературную область. При этом для образца 4Mo/HZSM-5 наблюдается существенное уменьшение концентрации низкотемпературных кислотных центров по сравнению с исходным цеолитом HZSM-5. Для цеолита 4Mo/HZSM-5/1C, полученного с добавкой 1.0% технического углерода, напротив, происходит их увеличение по сравнению с HZSM-5/1C, за счет чего повышается суммарная концентрация кислотных центров цеолита. При добавке Mo к образцу HZSM-5/2C происходит снижение концентрации обоих типов кислотных центров.

Таким образом, все исследуемые образцы характеризуются наличием кислотных центров двух типов. Добавка в процессе синтеза цеолита технического углерода не приводит к изменению силы центров, но сопровождается снижением их концентрации. Для Mo-содержащих катализаторов наибольшая концентрация кислотных центров наблюдается для образца 4Mo/HZSM-5. С ростом количества добавляемого углерода в получаемых катализаторах происходит снижение концентрации сильных кислотных центров и их суммарной концентрации. Различия в кислотных характеристиках образцов сказывается на их каталитических свойствах в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Результаты испытаний катализаторов Mo/HZSM-5 в процессе неокислительной конверсии метана приведены на рис. 5. Максимальная конверсия метана (12.1%) наблюдается на катализаторе 4Mo/HZSM-5/2C, а минимальная (10.4%) – на образце 4Mo/HZSM-5/1C.

В то же время на протяжении всего периода испытаний образец 4Mo/HZSM-5/1C показал наибольшую стабильность работы – после снижения активности в первые 140 мин реакции его активность в последующие 180 ч работы практически не изменялась. На образце 4Mo/HZSM-5/2C достигается более высокая конверсия впервые 20 мин реакции по сравнению с исходным катализатором

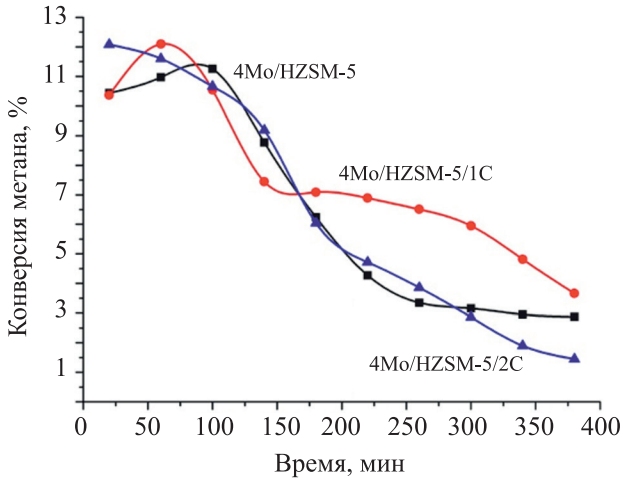


Рис. 5. Изменение конверсии метана на исследованных образцах катализаторов.

4Mo/HZSM-5, но затем его активность резко снижается. Более высокая стабильность работы образца 4Mo/HZSM-5/1C по сравнению с другими катализаторами обеспечивается достижением оптимального соотношения между количеством его слабых и сильных кислотных центров [21] и требуемого соотношения объема микро- и мезопор в катализаторе (табл. 1 и 4). При увеличении концентрации добавляемого в процессе синтеза цеолита технического углерода до 2.0 мас. % формируется относительно большое количество мезопор в образце, что способствует протеканию реакции поликонденсации ароматических соединений и образованию коксовых отложений, поэтому активность катализатора 4Mo/HZSM-5/2C со временем работы снижается более резко по сравнению с другими образцами.

На рис. 6 показано изменение выхода продуктов реакции с течением времени работы исследуемых катализаторов.

Анализ образующихся в процессе конверсии метана газообразных продуктов показывает, что они состоят в основном из этана и этилена (помимо которых в газовой фазе присутствуют водород и непревращенный метан, а также в начале процесса – небольшое количество CO, CO_2 и H_2O), выход которых возрастает по мере протекания процесса, достигая максимальных значений за время реакции 300 мин для образца 4Mo/HZSM-5/2C (рис. 6а). Для катализаторов 4Mo/HZSM-5 и 4Mo/HZSM-5/1C

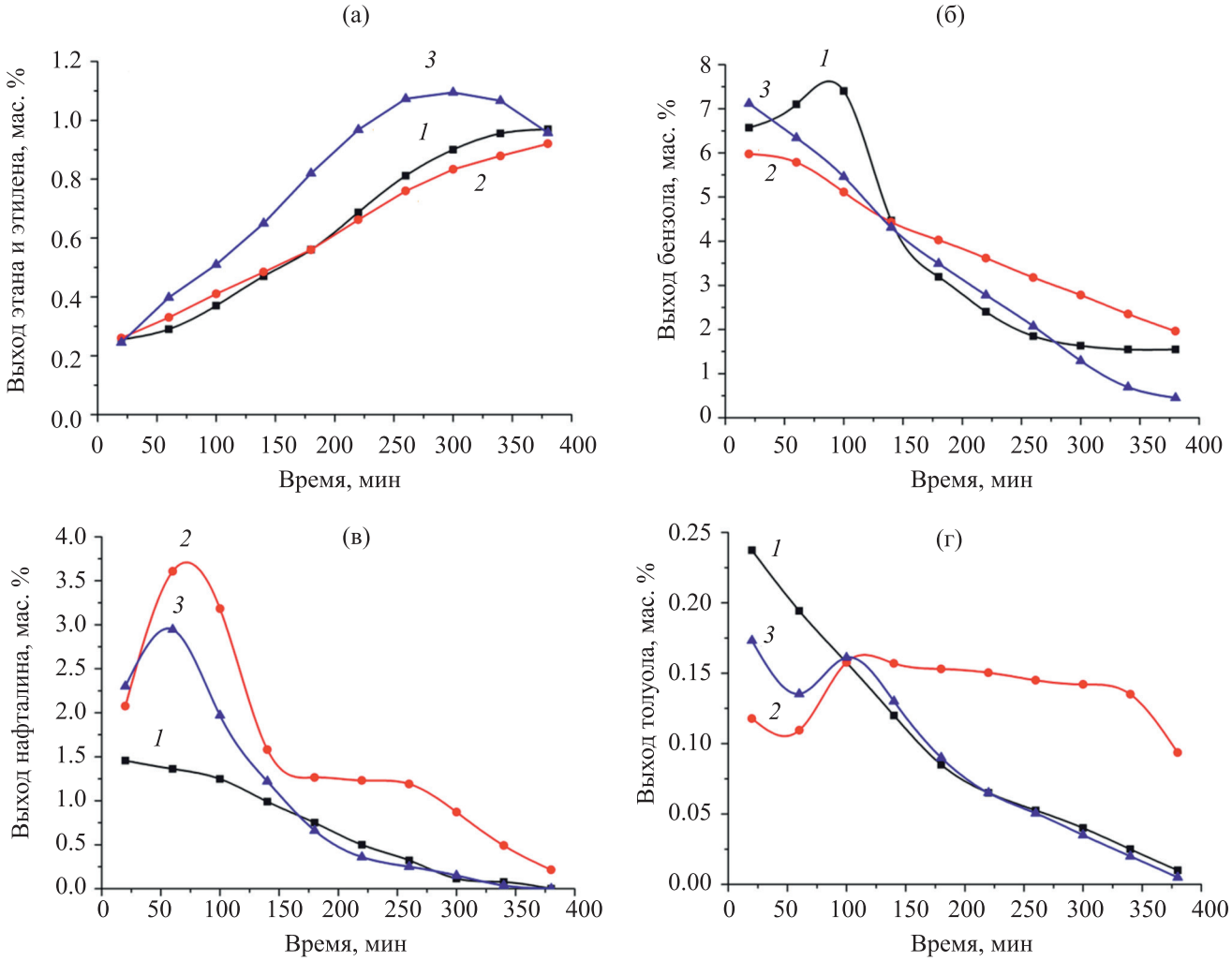


Рис. 6. Изменение выходов этана и этилена (а); бензола (б); нафталина (в); толуола (г) со временем работы катализаторов в процессе превращения метана: *1* – 4Mo/HZSM-5, *2* – 4Mo/HZSM-5/1C, *3* – 4Mo/HZSM-5/2C.

суммарный выход этана и этилена постоянно растет, вплоть до завершения испытаний, при этом на катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C образуется наименьшее количество этана и этилена.

Наибольшее количество бензола образуется в первые 100 мин реакции на исходном 4Mo/HZSM-5. Для катализатора 4Mo/HZSM-5/2C наибольший выход бензола наблюдается в начальный период реакции, но со временем количество бензола падает, а в конце процесса становится ниже, чем для образца 4Mo/HZSM-5. На катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C в начале реакции образуется наименьшее количество бензола по сравнению с другими образцами, однако в ходе протекания процесса выход бензола на этом образце снижается медленнее, и уже после 140 мин реакции на катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C наблюдается образование большего количества бензола вплоть до конца проведения испытаний.

Выход нафталина достигает максимальных значений через 60 мин реакции для образцов с мезопористой структурой, затем его количество снижается (рис. 6в). На образце 4Mo/HZSM-5 наблюдается наименьшее образование нафталина, его выход постепенно снижается и приближается к выходу нафталина, образующемуся на катализаторе 4Mo/HZSM-5/2C после 140 мин протекания процесса. Наибольшее количество нафталина на протяжении практически всего времени испытания образуется на катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C.

В начале процесса превращения метана выход толуола достигает максимальных значений для образцов 4Mo/HZSM-5 и 4Mo/HZSM-5/2C, затем его количество снижается и после 100 мин реакции его выход на этих катализаторах практически не отличается (рис. 6г). Наибольшее количество толуола после 100 мин процесса образуется на катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C, причем его выход изменяется незначительно в течение последующих 240 мин работы катализатора.

Различия в каталитической активности и стабильности Mo-содержащих цеолитных систем связаны как с их кислотными характеристиками, так и с различиями в размере и морфологии цеолитных кристаллов. Частицы исходного цеолита довольно однородны по своему составу и имеют вид поликристаллических сфероидов с размерами от 6 до 8 мкм. При увеличении количества углерода, используемого в процессе синтеза цеолита, его кристаллы становятся более неоднородными, происходит образование более крупных частиц с размером до 12 мкм, морфология многих из которых отличается от строения частиц исходного цеолита [22, 23].

Более резкое снижение каталитической активности катализатора 4Mo/HZSM-5/2C со временем работы по сравнению с образцом 4Mo/HZSM-5/1C может быть связано с первоначально относительно высокой его активностью, в результате чего катализатор быстрее зауглероживается и дезактивируется. В процессе ДГА метана наилучшие свойства продемонстрировал катализатор 4Mo/HZSM-5/1C, для которого наблюдается высокая конверсия метана на протяжении всего времени испытаний, которая снижается значительно медленнее, чем на остальных образцах. Кроме того, на этом катализаторе наблюдается самый низкий выход этана и этилена и наибольший выход целевого продукта – ароматических углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние добавки технического углерода в процессе синтеза цеолита на физико-химические и каталитические свойства исходного цеолита и катализаторов Mo/HZSM-5, приготовленных на основе цеолитов, полученных без и с добавкой технического углерода. Показано, что добавка углерода в реакционную смесь в ходе синтеза не влияет на кристалличность и фазовый состав получаемых цеолитов, но увеличивает объем мезопор в катализаторе. Изучены кислотные характеристики катализаторов и показано, что добавка молибдена в цеолит уменьшает количество кислотных центров. Наибольшее количество кислотных центров содержится в исходном цеолите HZSM-5 и в катализаторе 4Mo/HZSM-5, а наименьшее – в образце 4Mo/HZSM-5/2C. Каталитические свойства Mo-содержащих катализаторов существенно зависят от свойств используемых для их получения цеолитов, синтезированных с различным количеством добавляемого технического углерода. Катализатор 4Mo/HZSM-5/1C характеризуется наибольшей активностью и стабильностью работы в процессе дегидроароматизации метана. Таким образом, формирование в цеолите мезопор в результате использования при синтезе в качестве второго темплата технического углерода позволяет получить катализатор, характеризующийся более стабильной активностью, без существенных изменений его структуры и текстурных характеристик.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Будаев Жаргал Баирович, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7539-7282

Коробицына Людмила Леонидовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1679-483X

Мещеряков Евгений Павлович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4490-1308

Курзина Ирина Александровна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4976-2295

Восмериков Александр Владимирович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7569-0902

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность ведущему инженеру РТУ «МИРЭА – Российский технологический университет» канд. физ.-мат. наук Чернявскому Александру Викторовичу за помощь в проведенных исследованиях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0721-2020-0037) и в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отде-

ления Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0295-2021-0004).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Corredor E.C., Chitta P., Deo M.D.* Techno-economic evaluation of a process for direct conversion of methane to aromatics // Fuel Processing Technology. 2019. V. 183. P. 55–61. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.038
2. *Wang L., Tao L., Xie M., Xu G.* Dehydrogenation and aromatization of methane under nonoxidizing conditions // Catal. Lett. 1993. V. 21. № 1. P. 35–41. https://doi.org/10.1007/BF00767368
3. *Weskhuysen B.M., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H.* Conversion of methane to benzine over transition metal ion ZSM-5 zeolites: I. Catalytic characterization // J. Catal. 1998. V. 175. P. 338–346.
4. *Wu Y., Holdren C., Zhang Y., Oh S.C., Tran D.T., Emdadi L., Lu Z., Wang M., Woehl T.J., Zachariah M., Lei Y., Liu D.* Quantification of rhenium oxide dispersion on zeolite: Effect of zeolite acidity and mesoporosity // J. Catal. 2019. V. 372. P. 128–141. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.024
5. *Ma D., Shu Y., Han X., Liu X., Xu Y., Bao X.* Mo/HMCM-22 catalysts for methane dehydroaromatization: a multinuclear MAS NMR study // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 9. P. 1786–1793. https://doi.org/10.1021/jp002011k
6. *Chen L., Lin L., Xu Z., Li, Zhang T.* Deactivation and regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization // J. Catal. 1995. V. 157. № 1. P. 190–200.
7. *Коробицына Л.Л., Козлов В.В., Восмериков А.В.* Неокислительная конверсия метана на Mo-содержащих цеолитах // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. 2014. Т. 325. № 3. С. 71–79.
8. *Chen L., Lin L., Xu Z., Li X., Zhang T.* Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst // J. Catal. 1995. V. 157. № 1. P. 190–200.
9. *Xu Y., Liu S., Guo X., Wang L., Xie M.* Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts // Catal. Lett. 1995. V. 30. P. 135–149. https://doi.org/10.1007/BF00813680
10. *Solymosi F., Csereny A., Szoke A., Bansagi T., Oszko A.* Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts // J. Catal. 1997. V. 165. № 2. P. 150–161. https://doi.org/10.1006/JCAT.1997.1478
11. *Rahman M., Infantes-Molina A., Boubnov A., Bare S.R., Stavitski E., Sridhar A., Khatib Sh.J.* Increasing the catalytic stability by optimizing the formation of zeolite-supported Mo carbide species ex situ for methane dehydroaromatization // J. Catal. 2019. V. 375. № 1. P. 314–328. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.002
12. Hu T., *Liu J., Cao Ch., Song W.* Synthesis of ZSM-5 monoliths with hierarchical porosity through a steam-assisted crystallization method using sponges as scaffolds // Chinese J. Catal. 2017. V. 38. № 5. P. 872–877. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62828-6
13. *Куватова Р.З., Травкина О.С., Кутепов Б.И.* Синтез микро-мезопористого цеолита ZSM-5 с использованием природного алюмосиликата // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. № 5. С. 328–334. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-5-328-334
14. *Schmidt I., Christensen C.H., Hasselriis P., Kustova M.Yu., Brorson M., Dahl S., Johannsen K., Christensen C.H.* Mesoporous zeolite single crystals for catalytic hydrocarbon conversion // Studies in Surface Science and Catalysis. 2005. V. 154. P. 1247–1254. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80471-9
15. *Christensen C.H., Johannsen K., Schmid I.* Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystals: improving activity and selectivity with a new family of porous materials // J. of the Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 44. P. 13370–13371. https://doi.org/10.1021/ja037063c
16. *Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V.* Synthesis, acidic and catalytic properties of high-silica zeolites of ZSM-5 type // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2005. № 10. P. 32–35.
17. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1988. 200 с.
18. *Shukla D.B., Pandya V.P.* Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by Infrared Spectroscopy // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1989. № 44. P. 147–154.
19. *Брэг Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1974. 778 с.
20. *Ramasubramanian V., Ramsurn H., Price G.L.* Methane dehydroaromatization – A study on hydrogen use for catalyst reduction, role of molybdenum, the nature of catalyst support and significance of Bronsted acid sites // J. of Energy Chemistry. 2019. V. 34. P. 20–32. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.09.018

21. *Wu Y., Emdadi L., Schulman E., Shu Y., Tran D. T., Wang X., Liu D.* Overgrowth of lamellar silicalite-1 on MFI and BEA zeolites and its consequences on non-oxidative methane aromatization reaction // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 263. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.040

22. *Коробицына Л.Л., Жарнов К.Н., Степанов А.А., Восмериков А.В.* Исследование процесса дегидроароматизации метана на Mo-содержащих цеолитных катализаторах с иерархической системой пор // Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2019. Т. 12. № 1. P. 118–125. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0111 [*Korobitsyna L.L., Zharnov K.N., Stepanov A.A., Vosmerikov A.V.* Study of methane aromatization over Mo-containing zeolite catalysts with a hierarchical pore system // J. of Siberian Federal University. Chem. 2019. V. 12. № 1. P. 118–125. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0111]

23. *Yang L., Liu Zh., Liu Zh., Peng W., Liu Y., Liu Ch.* Correlation between HZSM-5 crystal size and catalytic performance in the methanol to aromatics reaction // Chinese J. Catal. 2017. V. 38. № 4. P. 683–690. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62791-8

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 838–847

УДК 546.26, 542.97, 546.72, 542.943, 542.424

СОВМЕСТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА И ЭТАНА НА РЕЗИСТИВНОМ ФЕХРАЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

© 2021 г. А. Р. Осипов[1], В. А. Борисов[1], В. Л. Темерев[1], Д. А. Шляпин[1,*]

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

Поступила в редакцию 19 ноября 2020 г.
После доработки 3 августа 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Изучено совместное превращение метана и этана при раздельной подаче холодных газовых смесей (30 об. % CH_4 + 70 об. % N_2 (или N_2+O_2), 30 об. % C_2H_6 + 70 об. % N_2 (или N_2+O_2)) в Т-образный реактор с резистивным фехралевым катализатором, нагретым до температуры 1000°C. Показано, что одновременная подача в реактор смесей «метан–азот» и «этан–азот» приводит к увеличению селективности превращения метана по C_3-углеводородам. Предложено объяснение наблюдаемых явлений на основе предположения о реализации основного пути реакции через взаимодействие поверхностных форм метана и этана, стабилизированных в слое углеродных отложений на поверхности резистивного фехралевого катализатора. Отмечена роль углеродных отложений, формирующихся на катализаторе, в процессе стабилизации радикальных форм $CH_3^{\bullet}$, превращение которых протекает в направлении олигомеризации и полимеризации, в том числе в присутствии кислорода, за счет преимущественного протекания реакций развития цепи, а не окисления, ввиду того, что основная часть реакционной смеси имеет температуру, близкую к комнатной.

Ключевые слова: окислительный пиролиз метана, фехраль, резистивные катализаторы, C_1–C_3-углеводороды

DOI: 10.31857/S0028242121060095

Актуальной задачей для развития нефтехимии являются поиски оптимальной технологии переработки углеводородного сырья в ценные продукты. Широкое распространение CH_4 в природе в виде природного и попутного нефтяного газов, делает его перспективным сырьем для нефтехимии. Окислительная и паровая конверсия метана, по большей части, направлены на получение жидких углеводородов или метанола [1–10] Однако эти процессы протекают при повышенных давлениях и температурах, требуют сложного технологического оформления и отличаются низкой энергетической эффективностью.

Одно из перспективных направлений переработки метана и его смесей с низшими алканами связано с использованием резистивных, нагреваемых электрическим током катализаторов при подаче на них холодной газовой смеси, содержащей метан. Радикалы, образующиеся на поверхности катализатора, прежде всего метильные, уходящие в пограничный газовый слой, будут инициировать цепные процессы. Часть газа, не контактирующая с разогретым катализатором (проскок), при смешении с горячими продуктами, образовавшимися на катализаторе, будет способствовать их охлаждению (закалке) до $T < 300$°C.

В литературе описаны примеры исследования пиролиза низших алканов на резистивных катализаторах. Так, в работе [11] резистивным катализатором служила платиновая нить. Пиролиз метана проводили при температурах 1000–1350°C. Максимальный выход углеводородов, равный 13.4%, был

достигнут при температуре 1310°C. Авторы работ [12–14] проводили процесс пиролиза на никелевых сетках и сетках из монеля. По мнению этих авторов, при низких скоростях потока газовая пленка (пограничный слой) вокруг проволок затрудняет диффузию радикалов сквозь нее. Даже если $CH_3^{\bullet}$, $H^{\bullet}$ и десорбируются с поверхности, они успевают рекомбинировать в пленке с образованием вновь метана, а образующийся при рекомбинации метильных радикалов этан может легко разложиться в присутствии $H^{\bullet}$. Увеличение скорости потока способствует уменьшению толщины пограничного слоя вокруг катализаторных проволок, что облегчает выход радикалов в объем. Это приводит к образованию этана, так как продукты рекомбинации быстро охлаждаются (закаливаются) в потоке газа. И. Секине и К. Фуджимото [15] пропускали содержащую метан газовую смесь через инициирующую метильные радикалы нихромовую спираль, разогретую до 950°C. Газовая смесь, содержащая метильные радикалы, натекала затем через капилляр в кварцевую трубку, через которую проходил холодный газ, содержащий кислород. В результате реакции радикалов с кислородом образовывались оксигенаты, которые фиксировали на выходе из реактора. Известна также серия работ исследовательской группы П.Г. Цырульникова, посвященных исследованию пиролиза метана на резистивных фехралевых катализаторах [16–20]. При использовании в качестве такого катализатора фехраля, радикальные процессы пиролиза метана локализуются у поверхности катализатора и в приповерхностном газовом слое. При соприкосновении приповерхностного газового слоя с газовой смесью других углеводородов, например C_2, C_3, C_4… возможно их вовлечение в радикальные цепные превращения с метаном [11, 21, 22].

Настоящая работа направлена на исследование возможности совместного превращения метана с другими углеводородами и посвящена изучению взаимодействия метана и этана в присутствии резистивных катализаторов на основе фехраля, способность которых активировать метан была описана ранее [16, 19, 20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фехралевая (FeCrAl) проволока использовалась в качестве резистивного катализатора для активации метана в наших предыдущих исследованиях [18, 19]. Исходный металлический сплав содержал 70% железа, 22% хрома, 6% алюминия и порядка 2% других примесей и представлял собой проволоку диаметром 1 мм. Проволоку из резистивного сплава разрезали на стержни длиной 30 см, скручивали в спирали диаметром 7 мм, обезжиривали спирали в ацетоне и прокаливали в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 12 ч. В результате высокотемпературной обработки поверхность фехраля становилась шероховатой [18, 19] и неоднородной по морфологии, на ее поверхности формировались островки корунда (α-Al_2O_3) и гематита.

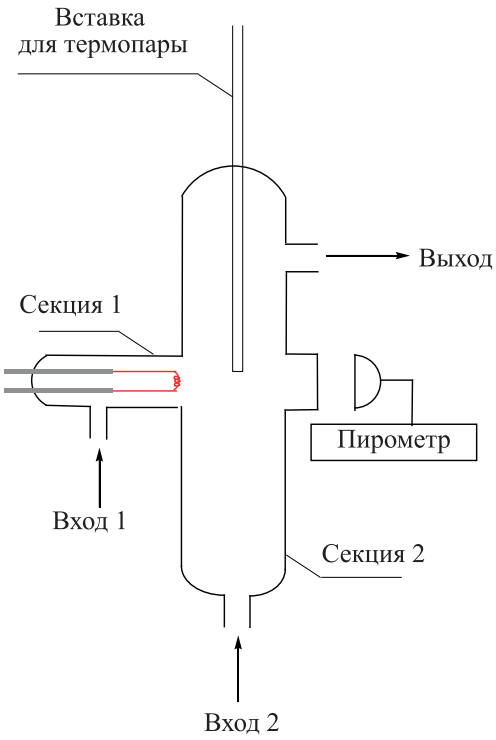


Рис. 1. Схема реактора для реакции совместного превращения метана с C_2-углеводородами [13].

Обработанную фехралевую спираль помещали в двухсекционный проточный реактор (рис. 1) и проводили эксперимент по превращению метана и этана. Реактор состоял из двух секций, представляющих собой кварцевые трубки с внутренним диаметром 13 мм и 20 мм соответственно, соединенные под прямым углом во избежание прямого нагрева C_2-углеводорода от спирали. Фехраль помещали в

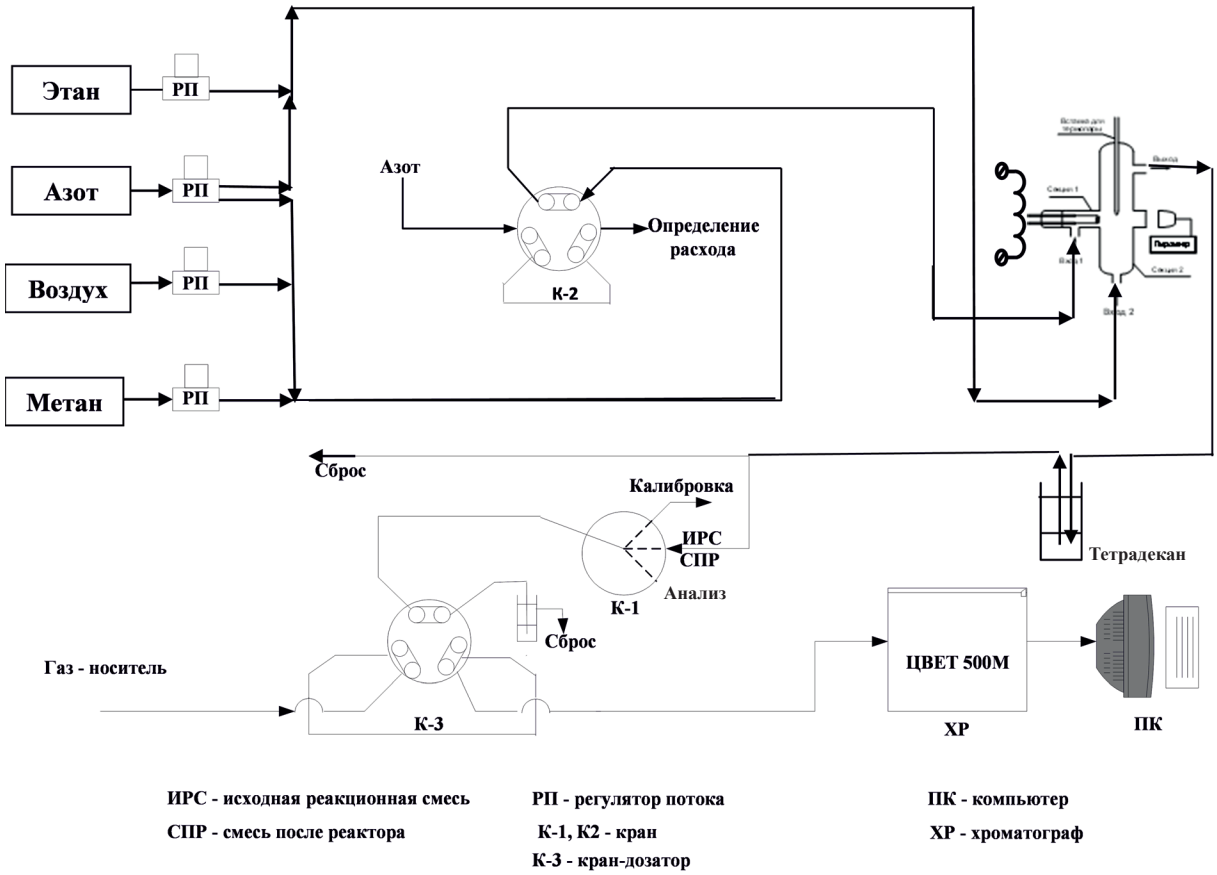


Рис. 2. Схема установки для реакции совместного превращения метана с C_2-углеводородами.

секцию 1 реактора. Оба конца спирали соединяли с контактами, присоединенными к источнику электрического тока. При подаче переменного электрического тока фехралевая спираль разогревалась вследствие выделения джоулева тепла. Температуру спирали контролировали при помощи оптического пирометра ПД-10 (ОАО «Эталон», г. Омск) с лазерным наведением. Принципиальная схема исследовательской установки представлена на рис. 2.

Содержание остаточных реакционных газов (метана и этана) и продуктов реакции (этилена, ацетилена, C_3- и C_4-углеводородов) определяли хроматографически в следующих условиях: капиллярная колонка (30 м), неподвижная фаза – SiO_2, газ-носитель – азот, давление перед колонкой 101.3 кПа, температура колонки – 50°C, пламенно-ионизационный детектор (ПИД), питание ПИД – воздух (300 мл/мин) и водород (30 мл/мин).

Степени превращения метана и этана рассчитывали по данным хроматографического анализа в соответствии с формулой, %:

$$X_{C_xH_y} = \frac{C^0_{C_xH_y} - C^{act}_{C_xH_y}}{C^0_{C_xH_y}} \times 100,$$

где $X_{C_xH_y}$ – степень превращения метана или этана, %; $C^0_{C_xH_y}$ – исходная концентрация соответствующего компонента, об. %; $C^{act}_{C_xH_y}$ – текущая концентрация соответствующего компонента, об. %.

Азот использовали как внутренний стандарт при оценке изменения объема реакционной смеси. Селективность по продуктам реакции рассчитывали в соответствии со следующей формулой:

$$S_{product} = \frac{\nu^{product}_{C} C^{act}_{product}}{2C^0_{C_2H_6} X_{C_2H_6} + C^0_{CH_4} X_{CH_4}} \times 100,$$

Таблица 1. Составы газовых смесей, подаваемых в реактор

Этап	Состав газов, подаваемых в реактор	
	вход 1	вход 2
1	$N_2 + O_2$ – 200 мл/мин	C_2H_6 – 60 мл/мин N_2 – 140 мл/мин
2	CH_4– 60 мл/мин $N_2 + O_2$ – 140 мл/мин	C_2H_6– 60 мл/мин N_2 – 140 мл/мин
3	CH_4 – 60 мл/мин $N_2 + O_2$ – 140 мл/мин	N_2 – 200 мл/мин

где $S_{product}$ – селективность по продукту реакции (этилен, ацетилен, C_3 и C_4), %; $C^{act}_{product}$ – текущая концентрация продукта реакции, об. %; $\nu_C^{product}$ – число молей углерода в 1 моль продукта реакции, мол %.

Содержание других продуктов превращения количественно не оценивали в силу отсутствия возможности контроля с помощью хроматомасспектрометрии. Эти продукты представляли собой в основном, углеродные отложения на поверхности катализатора, C_5-углеводороды и их более тяжелые аналоги, их кислородсодержащие производные. Наблюдали также выделение водорода, выход его находился на уровне 2–5% в расчете на превращенный метан, однако выбранный хроматографический режим не позволял одновременно фиксировать H_2 и целевые продукты (C_1–C_4-углеводороды) Углеродные отложения очень прочно связаны с фехралевым катализатором, что делает невозможным их количественное отделение. C_5-углеводороды и их более тяжелые аналоги поглощались при прохождении смеси после реактора через ловушку с тетрадеканом, их количественное определение было также затруднено в силу малого их содержания. Кислородсодержащие продукты (главным образом CO и CO_2, H_2O), в основном, концентрировались в колонке в условиях хроматографического анализа, оценка их качественного и количественного состава была также затруднена в силу малого их количества, высоких времен удерживания и низкой чувствительности детектора в выбранных условиях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент по совместному превращению метана и этана в присутствии кислорода проводили в три этапа, варьируя составы подаваемых в реактор, через входы 1 и 2, смесей (табл. 1, рис. 2.). На первом этапе в секцию 1 подавали азот с добавкой воздуха со скоростью 200 мл/мин. Концентрацию кислорода в азоте задавали равной 2.0 или 3.3 об. %. Температуру спирали, размещенной в данной секции, задавали 1000°C и поддерживали постоянной, контролируя ее с помощью пирометра. Одновременно в секцию 2 со скоростью 200 мл/мин подавали газовую смесь, содержащую 30 об. % этана в азоте. В области смешения двух потоков вблизи спирали проходила реакция превращения этана. Продукты превращения анализировали на выходе из реактора.

На втором этапе на вход 1 подавали смесь 30 об. % метана и 2.0 (или 3.3) об. % кислорода в азоте, также со скоростью 200 мл/мин. При этом фиксировали концентрацию метана, C_2-, C_3- и C_4-углеводородов, а также кислорода и водорода в выходящей из реактора газовой смеси.

На третьем этапе на вход 1 также подавали смесь метана, кислорода и азота, а в секцию 2 – чистый азот со скоростью ранее подаваемой смеси, и фиксировали продукты превращения метана. Результаты проведенных экспериментов представлены ниже.

Как видно из данных (табл. 2) добавление небольших количеств кислорода (2.0 и 3.3 об. %) к азоту при проведении эксперимента в отсутствие метана (этап 1) приводит к увеличению конверсии этана на 12 и 24 отн. % соответственно. Очевидно, наблюдаемое увеличение конверсии можно связать с вовлечением в превращение кислорода, вступающего во взаимодействие с этаном в присутствии резистивного катализатора [11, 12, 14, 15]. Присут-

Таблица 2. Влияние концентрации кислорода на конверсию метана и этана (в отн. %)

Смесь	Без O_2	CH_4/O_2 = 15/1	CH_4/O_2 = 9/1
Этан (этап 1)	21.0	23.4	26.1
Метан (этап 2)	1.5	2	3.3
Этан (этап 2)	19.1	22.7	25.7
Метан (этап 3)	1.5	2.5	4.6

Таблица 3. Селективность продуктов реакции совместного превращения метана и этана при температуре 1000°C

Этап	Компонент	Без O_2	CH_4/O_2 = 15/1	CH_4/O_2 = 9/1	Соотношения между компонентами смеси		
1	Метан	10.0	9.1	7.3	1		10
	Этилен	59.9	54.6	48.0	6		60
	Ацетилен	22.0	13.4	9.8	2	6	
	C_3	1.1	1.0	0.8			1
	C_4	4.6	2.4	1.8		1	
2	Этилен	62.6	53.7	49.3			20
	Ацетилен	14.2	7.3	5.0		3	
	C_3	3.8	2.8	2.3			1
	C_4	5.8	2.7	1.9		1	
3	Этан	24.9	16.1	15.6			
	Этилен	10.8	11.6	15.5			
	Ацетилен	0.2	0.6	1.1			
	C_3	0.6	0.9	1.4			

ствие кислорода приводит также и к изменению состава газообразных продуктов реакции (табл. 3).

При проведении эксперимента без кислорода в продуктах реакции появляется метан, присутствие которого можно связать с диссоциацией молекул этана на резистивном катализаторе с образованием метильных радикалов [23, 24] (термическая диссоциация этана в объеме смеси в условиях эксперимента маловероятна, так как подаваемые в реактор газовые потоки имеют температуру, близкую к комнатной, за исключением небольшого объема вблизи спирали резистивного катализатора, нагретой до температуры 1000°C); селективность по метану достигает 10%. Основные продукты реакции – этилен, образующийся в количествах, превышающих метан в 6 раз, и ацетилен, количество которого в 2.2 раза больше, чем метана. В продуктах реакции присутствуют также C_3-углеводороды в количестве, в ~10 раз меньшем, чем количество образующегося метана, и C_4-углеводороды, которых образуется в ~2 раза меньше.

Введение кислорода способствует развитию реакций образования тяжелых углеводородов; их доля, рассчитываемая как разница между количеством этана, пошедшим на образование метана, C_2-, C_3- и C_4-углеводородов, и общим количеством превращенного этана, возрастает в 8 и 14 раз при концентрациях кислорода 2.0 и 3.3 об. % Соответственно. В то же время, механизм окислительного пиролиза этана [25], приводящий к образованию метана, C_2-, C_3- и C_4-углеводородов не меняется, в пользу чего свидетельствуют значения селективности. Действительно, как показывают данные, между количествами образующихся углеводородов, вне зависимости от присутствия кислорода в смеси, существуют устойчивые соотношения, определяемые последовательностью их превращений. Так, количества образующихся этилена, ацетилена и метана находятся в соотношении 6:2:1; общее количество образующихся C_4-углеводородов и количество ацетилена связаны приблизительным мольным соотношением 6:1; количества образующихся

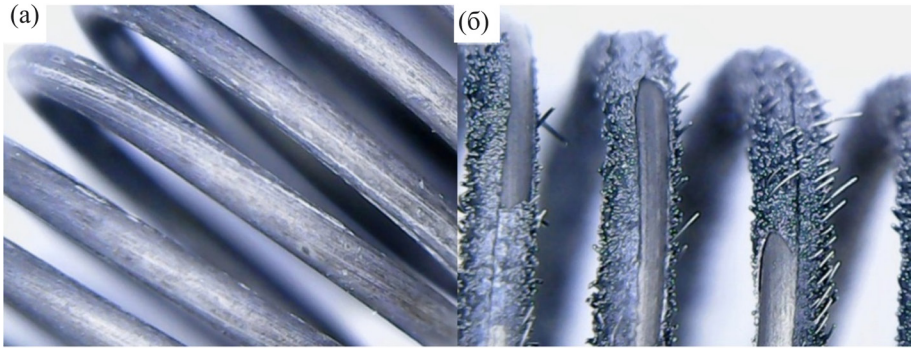


Рис. 3. Фотография исходного образца фехралевого катализатора (а) и образца с отложениями углерода после совместного превращения метана и этана в присутствии O_2 (б).

этилена, метана и C_3-углеводородов – приблизительным соотношением 60:10:1.

При проведении эксперимента в условиях, когда оба потока, входящих в реактор, содержат углеводороды (этап 2), общая величина степени превращения этана остается приблизительно на том же уровне, но заметно меняется качественный состав продуктов реакции. В 3 раза возрастает отношение C_3:C_2H_4, с 1:60 до 1:20, и мы также видим, что это соотношение является устойчивым, не зависит от присутствия кислорода в реакционной смеси, и отражает тот факт, что этилен является предшественником C_3-углеводородов в цепочке превращений. Устойчиво воспроизводится также соотношение между количествами образующегося ацетилена и C_4-углеводородов, равное 3:1, что дает также, основания предполагать, что C_4-углеводороды являются продуктом димеризации присутствующих на поверхности катализатора ацетиленовых форм.

При подаче в реактор метана, в отсутствие этана (этап 3) определенных устойчивых соотношений между продуктами реакции не выявлено, можно отметить тенденцию к росту доли этилена, ацетилена и C_3-углеводородов с увеличением содержания кислорода в реакционной смеси, а также существенно более высокую долю нецелевых продуктов, к каковым относится отлагающийся на поверхности фехралевой проволоки углерод (рис. 3) и образующиеся в присутствии кислорода оксиды углерода.

На основе анализа состава продуктов реакции можно предположить протекание следующей цепи превращений на поверхности резистивного катализатора и в объеме вблизи него. Как уже было описано ранее для пиролиза метана на фехралевом катализаторе [19], активными центрами резистивного фехралевого катализатора являются ион-радикалы кислорода, существующие на поверхности корунда и гематита на окисленном фехрале. Они являются дегидрирующими агентами и в указанном интервале температур участвуют в реакциях отрыва водорода с образованием метильных радикалов, которые частично десорбируются в газовую фазу. Метильные радикалы в газовой фазе рекомбинируют с образованием этана и участвуют в развитии цепных реакций. Кислород, при наличии его в реакционной смеси, реокисляет поверхность катализатора, регенерируя активные кислородные центры. Кислород газовой фазы выступает дегидрирующим агентом для этана, т.е. в газовой фазе протекают реакции отрыва водорода от этана с образованием радика- ла $C_2H_5^{\bullet}$, а затем и этилена.

Этан, адсорбируясь на поверхности фехралевого резистивного катализатора (1), дегидрируется до этилена (2) и, далее, до ацетилена (3). Димеризация адсорбированных форм ацетилена приводит к образованию C_4-углеводородов (уравнения (4)–(6), (24), (25)), а диссоциация – к образованию CH-форм (7) и, далее – метана (уравнения (9), (10), (16)). Углеводороды C_3 образуются путем взаимодействия поверхностных форм этилена и метана ((11)–(14), (26)–(28)). Введение в смесь метана увеличивает количество образующихся из него метильных и метиленовых форм, что и выражается в увеличении доли C_3-углеводородов ((9)–(16)). Присутствие кислорода в реакционной смеси можно, отнести,

скорее, к факторам, оказывающим негативное влияние, т.к. при незначительном увеличении степени превращения происходит снижение доли целевых C_3- и C_4-углеводородов, возрастание количества отлагающегося углерода и оксидов углерода ((17), (18), (20), (21)). Процессу образования углерода, по-видимому, способствует и взаимодействие адсорбированных форм кислорода и водорода на поверхности катализатора, приводящее к удалению воды, и способствующее развитию процессов взаимодействия адсорбированных углеводородных форм и образованию полииновых структур, из которых, далее, формируются частицы углерода. Процесс формирования углеродных отложений, по-видимому, протекает согласно моделям, описанным в работах Словецкого [26] и Крестинина [27].

$$C_2H_6\ (г) \leftrightarrow C_2H_6\ (адс), \quad (1)$$

$$C_2H_6\ (адс) \leftrightarrow C_2H_4\ (адс) + 2H\ (адс), \quad (2)$$

$$C_2H_4\ (адс) \leftrightarrow C_2H_2\ (адс) + 2H\ (адс), \quad (3)$$

$$2C_2H_2\ (адс) \leftrightarrow C_4H_4\ (адс), \quad (4)$$

$$C_4H_4\ (адс) + 2H\ (адс) \leftrightarrow C_4H_6\ (адс), \quad (5)$$

$$C_4H_6\ (адс) + 2H\ (адс) \leftrightarrow C_4H_8\ (адс), \quad (6)$$

$$C_2H_2\ (адс) \leftrightarrow 2CH\ (адс), \quad (7)$$

$$CH\ (адс) \leftrightarrow C\ (адс) + H\ (адс), \quad (8)$$

$$CH\ (адс) + H\ (адс) \leftrightarrow CH_2\ (адс), \quad (9)$$

$$CH_2\ (адс) + H\ (адс) \leftrightarrow CH_3\ (адс), \quad (10)$$

$$C_2H_4\ (адс) + CH_3\ (адс) \rightarrow C_3H_7\ (адс), \quad (11)$$

$$C_3H_7\ (адс) + H\ (адс) \rightarrow C_3H_8\ (адс), \quad (12)$$

$$C_2H_4\ (адс) + CH_2\ (адс) \rightarrow ц\text{-}C_3H_6\ (адс), \quad (13)$$

$$C_3H_6\ (адс) \rightarrow C_3H_4\ (адс) + 2H\ (адс), \quad (14)$$

$$CH_4\ (г) \leftrightarrow CH_4\ (адс), \quad (15)$$

$$CH_4\ (адс) \leftrightarrow CH_3\ (адс) + H\ (адс), \quad (16)$$

$$O_2\ (г) \rightarrow O_2\ (адс), \quad (17)$$

$$O_2\ (адс) \rightarrow 2O^-\ (адс), \quad (18)$$

$$2H\ (адс) \rightarrow H_2\ (адс) \quad (19)$$

$$C\ (адс) + O^-\ (адс) \rightarrow CO\ (адс) \quad (20)$$

$$CO\ (адс) + O^-\ (адс) \rightarrow CO_2\ (адс) \quad (21)$$

$$C_2H_4\ (адс) \leftrightarrow C_2H_4\ (г), \quad (22)$$

$$C_2H_2\ (адс) \leftrightarrow C_2H_2\ (г), \quad (23)$$

$$C_4H_6\ (адс) \leftrightarrow C_4H_6\ (г), \quad (24)$$

$$C_4H_8\ (адс) \leftrightarrow C_4H_8\ (г), \quad (25)$$

$$C_3H_8\ (адс) \leftrightarrow C_3H_8\ (г), \quad (26)$$

$$C_3H_6\ (адс) \leftrightarrow C_3H_6\ (г), \quad (27)$$

$$C_3H_4\ (адс) \leftrightarrow C_3H_4\ (г), \quad (28)$$

$$H_2\ (адс) \leftrightarrow H_2\ (г), \quad (29)$$

$$CO\ (адс) \leftrightarrow CO\ (г) \quad (30)$$

$$CO_2\ (адс) \leftrightarrow CO_2\ (г), \quad (31)$$

$$2H\ (адс) + O\ (адс) \rightarrow H_2O\ (адс), \quad (32)$$

$$H_2O\ (адс) \rightarrow H_2O\ (г). \quad (33)$$

Данная схема превращений во многом совпадает с представленной в литературе для процесса окислительного пиролиза легких углеводородов (метана, этана), однако имеется и ряд отличий. В частности, как указывалось в работах Fleys [28, 29], Holmen [30], M. Bistolfi [31], J.A. Sofranko [32], введение кислорода рассматривалось как мера, предотвращающая зауглероживание, в то время как в нашем случае кислород, наоборот, способствует образованию углеродных отложений, о чем свидетельствует фотография отработанного катализатора. С другой стороны, Holmen [30] сообщал о негативном влиянии добавления этана и пропана на селективность окислительного пиролиза метана по C_2-углеводородам за счет преимущественного превращения допантов в углерод. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что за образование углерода в большей степени ответственен метан. Реализация стадийного окислительно-восстановительного механизма, предполагающего окислительное превращение углеводородов на активных центрах, содержащих кислород, с образованием радикалов $CH_3^{\bullet}$, $C_2H_5^{\bullet}$, в случае резистивного катализа затруднена, ввиду быстрого покрытия поверхности катализатора углеродом. Развитие радикальных процессов в объеме реактора также затруднено, т.к. основная часть реакционных потоков имеет температуру, близкую к комнатной. Соответственно, основные превращения развиваются на поверхно-

сти углеродных отложений, способных стабилизировать радикалы, образующиеся при термической диссоциации углеводородов на поверхности, разогретой до 1000°C. Сам же углерод, как известно [33, 34], является катализатором разложения углеводородов на углерод и водород, а также способствует образованию C_2-углеводородов. Отлагающийся на поверхности катализатора углерод, чаще всего, является графитоподобным, что является главным фактором стабилизации радикальных форм, обеспечивая взаимодействие неспаренных электронов образующихся радикалов с делокализованной электронной плотностью графеновых слоев [35, 36]. Поскольку основная часть реакционной смеси имеет температуру близкую к комнатной, реакции окисления развиваются в меньшей степени, нежели радикальные реакции роста цепи, что и приводит к наблюдаемым нами результатам, зауглероживанию поверхности катализатора, отложению углерода на поверхности реакционной зоны кварцевого реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования совместного превращения холодных газовых смесей 30%CH_4 +N_2, 30%C_2H_6+N_2 на разогретом до температуры 1000°C резистивном фехралевом катализаторе установлено, что продукты превращения этана и смеси «метан + этан» находятся в устойчивых количественных соотношениях, не зависящих от присутствия кислорода в газовой смеси. Существование этих устойчивых соотношений позволило сделать предположения о последовательности протекающих превращений углеводородов, которая отличается от описанной в литературе для процесса окислительного пиролиза легких углеводородов (метана, этана). Эти отличия заключаются в преимущественном протекании в присутствии кислорода реакций олигомеризации и полимеризации, а не реакций окисления и обусловлены каталитическим эффектом углеродных отложений и ограниченностью зоны высокой температуры, в которой могли бы развиваться радикальные реакции окисления, а также небольшим объемом вблизи спирали катализатора. Протекание реакций в слое углеродных отложений повышает вероятность взаимодействия радикальных форм метана и этана с образованием C_3-углеводородов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Осипов Алексей Романович, м.н.с, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6599-6417

Борисов Вадим Андреевич н.с., к.х.н., ORCID https://orcid.org/0000-0001-6289-8029

Темерев Виктор Леонидович, н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4524-4178

Шляпин Дмитрий Андреевич с.н.с., к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6280-9292

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Christian E.B., Lødeng R., Holmen A*. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 346. P. 1–27. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.018
2. *Holmen A*. Direct conversion of methane to fuels and chemicals // Catal. Today 2009. V. 142. P. 2–8. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.004
3. *Gao Z., Zhang J., Wang R*. Formation of hydrogen in oxidative coupling of methane over $BaCO_3$ and MgO catalysts // J. Nat. Gas Chem. 2008. V. 17. P. 238–241. https://doi.org/10.1016/S1003-9953(08)60057-2
4. *Dedov A.G., Loktev A.S., Moiseev I.I., Aboukais A., Lamonier J.-F., Filimonov I.N.* Oxidative coupling of methane catalyzed by rare earth oxides: Unexpected synergistic effect of the oxide mixtures // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 245. P. 209–220. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00641-5
5. *Gambo Y., Jalil A.A., Triwahyono S., Abdulrasheed A.A*. Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review // J. Ind. Eng. Chem. 2018. V. 59. P. 218–229. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.027
6. *Fang T., Yeh C.* Interactions of methane with ThO_2SiO_2 surface at 1073 K // J. Catal. 1981. V. 69. P. 227–229. https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90149-4

7. *Aparicio L.M., Rossini S.A., Sanfilippo D.G., Rekoske J.E., Trevino A.A., Dumesic J.A.* Microkinetic analysis of methane dimerization reaction // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 2114–2123. https://doi.org/10.1021/ie00057a009
8. *Sokolovskii V.D., Aliev S.M., Buyevskaya O.V., Davydov A.A.* Type of hydrocarbon activation and nature of active sites of base catalysts in methane oxidative dehydrodimerization // Catal. Today. 1989. V. 4. P. 293–300. https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)85025-4
9. *Fujimoto K., Sekine Y.* Low temperature direct oxidation of methane to methanol // Studies in Surface Science and Catalysis. 1997. V. 107. P. 63–66. https://doi.org/10.1016/s0167-2991(97)80317-5
10. *Sekine Y., Fujimoto K.* Low-Temperature direct conversion of methane to methanol with filament wire initiation method // Energy & Fuels. 1996. V. 10. P. 1278–1279. https://doi.org/10.1021/ef960009f
11. *Sun Q., Tang Y., Gavalas G.* Methane Pyrolysis in a Hot Filament Reactor // Energy & Fuels. 2000. V. 14. P. 490–494. https://doi.org/10.1021/ef9901995
12. *Quah E.B.H., Li C.Z.* Effects of radical desorption on catalyst activity and coke formation during the catalytic pyrolysis and oxidation of light alkanes // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 250. № 1. P. 83–94. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00288-6
13. *Quah E.B.H., Mathews J.F., Li C.Z.* Interinfluence between reactions on the catalyst surface and reactions in the gas phase during the catalytic oxidation of methane with air // Journal of Catalysis. 2001. V. 197. № 2. P. 315–323. https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3080
14. *Quah E.B.H., Li C.Z.* Roles of desorbed radicals and reaction products during the oxidation of methane using a nickel mesh catalyst // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 258. № 1. C. 63–71. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.08.023
15. *Секине И., Фуджимото К.* Новый метод прямой конверсии метана // Кинетика и катализ. 1999. № 3. С. 327.
16. *Sigaeva S.S., Temerev V.L., Kuznetsova N.V., Tsyrulnikov P.G.* Methane pyrolysis on deposited resistive MeO_x/carborundum catalysts, where MeO_x is MgO, CaO, MgO/Al_2O_3, MgO/ZrO_2, CaO/Al_2O_3, and CaO/ZrO_2 // Catal. Ind. 2017. V. 9. P. 277–282. https://doi.org/10.1134/S2070050417040080
17. *Sigaeva S.S., Temerev V.L., Kuznetsova N.V., Tsyrulnikov P.G.* Pyrolysis of methane on oxide catalysts supported by resistive fechral and carborundum // Catal. Ind. 2017. V. 9. P. 181–188. https://doi.org/10.1134/S2070050417030114
18. *Sigaeva S.S., Tsyrul'nikov P.G., Shlyapin D.A., Dorofeeva T.S., Voitenko N.N., Vershinin V.I., Davletkil'deev N.A., Kuznetsov G.B., Kanashenko S.L.* Catalysts of methane pyrolysis: Pretreatment and study of Fechral support // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. P. 307–311. https://doi.org/10.1134/S1070427209020268
19. *Sigaeva S.S., Temerev V.L., Borisov V.A., Tsyrul'nikov P.G.* Pyrolysis of methane on fechral resistive catalyst with additions of hydrogen or oxygen to the reaction mixture // Catal. Ind. 2015. V. 7. P. 171–174. https://doi.org/10.1134/S2070050415030101
20. *Sigaeva S.S., Likholobov V.A., Tsyrul'nikov P.G.* Pyrolysis of methane on a heat-treated FeCrAl coil heated with electric current // Kinet. Catal. 2013. V. 54. P. 199–206. https://doi.org/10.1134/S0023158413010126
21. *Pogosyan N.M., Pogosyan M.D., Strekova L.N., Tavadyan L.A., Arutyunov V.S.* Effect of the concentrations of methane and ethylene on the composition of the products of their cooxidation // Russ. J. Phys. Chem. B. 2015. V. 9. P. 218–222. https://doi.org/10.1134/S1990793115020104
22. *Pogosyan N.M., Pogosyan M.D., Shapovalova O.V., Nikitin A.V., Arutyunov V.S.* Activation of the radical-promoted conversion of light hydrocarbons by the products of a rich methane flame // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. P. 907–911. https://doi.org/10.1134/S1990793116060075
23. *Xia X., Gao Y.* Depletion of 13C in residual ethane and propane during thermal decomposition in sedimentary basins // Org. Geochem. 2018. V. 125. P. 121–128. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2018.09.003
24. *Shinde V.M., Pradeep P.* Detailed gas-phase kinetics and reduced reaction mechanism for methane pyrolysis involved in CVD/CVI processes // J. Anal. Appl. Pyrolysis 2021. V. 154. N 104998. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104998
25. *Naik C.V., Dean A.M.* Detailed kinetic modeling of ethane oxidation // Combust. Flame. 2006. V. 145. P. 16–37. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.12.006
26. *Krestinin A.V.* Detailed modeling of soot formation in hydrocarbon pyrolysis // Combust. Flame. 2000. Т. 121. № 3. С. 513–524. https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00167-4
27. *Slovetskii D.I., Mankelevich Yu.A., Slovetskii S.D., Rakhimova T.V.* Mathematical modeling of the plasma-chemical pyrolysis of methane // High Energy Chemistry. 2002. Т. 36. № 1. С. 44–52. https://doi.org/10.1023/A:1013600628538
28. *Fleys M., Simon Y., Marquaire P.-M.* Discussion on the oxidative and the pyrolysis routes of the $CH_3^{\bullet}$ radicals in the partial oxidation of methane over La_2O_3 // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. V. 79. P. 259–267. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.09.001
29. *Fleys M., Shan W., Simon Y., Marquaire P.M.* Detailed kinetic study of the partial oxidation of methane over La_2O_3 catalyst. Part 1: Experimental results // Ind. Eng.

Chem. Res. 2007. V. 46. P. 1063–1068. https://doi.org/10.1021/ie060342z

30. *Holmen A., Olsvik O., Rokstad O.A*. Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts // Fuel Process. Technol. 1995. V. 42. P. 249–267. https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00109-7
31. *Bistolfi M., Fornasari G., Molinari M., Palmery S., Dente M., Ranzi E*. Kinetic model for methane oxidative coupling reactors // Chem. Eng. Sci. 1992. V. 47. P. 2647–2652. https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87107-2
32. *Sofranko J.A., Leonard J.J., Jones C.A.* The oxidative conversion of methane to higher hydrocarbons // J. Catal. 1987. V. 103. P. 302–310. https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90122-9
33. *Muradov N.* Catalysis of methane decomposition over elemental carbon // Catal. Commun. 2001. V. 2. P. 89–94. https://doi.org/10.1016/S1566-7367(01)00013-9
34. *Lee E.K., Lee S.Y., Han G.Y., Lee B.K., Lee T.-J., Jun J.H., Yoon K.J.* Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO_2-free hydrogen production // Carbon N. Y. 2004. V. 42. P. 2641–2648. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.003
35. *Mandeltort L., Choudhury P., Johnson J.K., Yates J.T.* Methyl radical reactivity on the basal plane of graphite // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 18347–18357. https://doi.org/10.1021/jp3063367
36. *Sharma A.R., Schneider R., Toussaint U., Nordlund K.* Hydrocarbon radicals interaction with amorphous carbon surfaces // J. Nucl. Mater. 2007. V. 363–365. P. 1283–1288. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.180

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 848–857

УДК 661.183.6:661.726;547.313

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КОМПОЗИТА РОДИЙ*ХИТОЗАН НА СВОЙСТВА ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ

© 2021 г. Т. И. Батова[1,*], Т. К. Обухова[1], Н. В. Колесниченко[1], В. А. Александрова[1]

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

Поступила в редакцию 31 мая 2021 г.
После доработки 23 июня 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Изучено влияние радиационно-химической обработки композита Rh*хитозан на морфологию, текстурные и каталитические свойства каталитических систем на основе цеолита HZSM-5, модифицированных родием и хитозаном. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что радиационно-химическое восстановление приводит к уменьшению размера наночастиц родия в композите Rh*хитозан и их тонкодисперсному распределению по поверхности цеолитного катализатора, что способствует повышению активности и стабильности работы катализатора в конверсии диметилового эфира в низшие олефины.

Ключевые слова: композитные цеолитные катализаторы, хитозан, наночастицы родия, радиационно-химическое восстановление, диметиловый эфир, низшие олефины

DOI: 10.31857/S0028242121060101

Нефтяное сырье (цены на которое неустойчивы, а ресурсы значительно снижены [1]) постепенно заменяют природным газом – самым дешевым крупномасштабным современным углеводородным ресурсом, запасы которого огромны [2]. Изобилие на мировом рынке метана (основного компонента природного газа) вызывает растущий интерес к разработке процессов его превращения в ценные химические продукты [3–6]. Предлагаются многочисленные методы получения низших олефинов, включающие одностадийные и многостадийные схемы с разными способами первичной активации молекулы CH_4.

На сегодняшний день наиболее разработаны и внедрены в промышленность процессы, реализуемые через синтез-газ и метанол (МТО- и МТР-процессы). Такой способ обеспечивает глубокую конверсию синтез-газа и позволяет получать этилен и/или пропилен с выходами на уровне 70–90%, с чистотой 99.6–99.8% (продукты полимерного сорта) [7–11]. С появлением одностадийного синтеза диметилового эфира (ДМЭ) из CO и H_2 [12] начались исследования нового способа переработки природного газа в низшие олефины – через конверсию синтез-газа в ДМЭ с последующим превращением последнего в низшие олефины (ДТО-процесс) [13–17]. Такой способ имеет ряд преимуществ по сравнению с «метанольными» методами [18, 19] благодаря более благоприятной термодинамике процесса, а также снижению энергетических и капитальных затрат на его осуществление, что повышает степень полезного использования природного газа (с 50–70 до ~80%).

Разработка новых катализаторов ДТО-процесса и совершенствование способов их получения является важнейшим направлением развития этого химического комплекса, так как эффективность работы катализаторов напрямую связана с селективностью по целевым продуктам. Наиболее распространенной основой катализаторов синтеза низших

олефинов из ДМЭ является цеолит ZSM-5 (типа MFI), который при модифицировании различными активными элементами показывает высокую селективность по этилену и пропилену [20–27].

Модифицирование цеолитов солями активных металлов часто приводит к возникновению неоднородностей химического и фазового составов катализатора, особенно это заметно при модифицировании цеолитов благородными металлами [28]. Для получения тонкодисперсного распределения активных компонентов используют полимеры как подложку и стабилизатор с последующей термической обработкой катализатора [29–31], что приводит к повышению его каталитической активности. При этом наноразмерность активного компонента играет важную роль в создании эффективного гетерогенного катализатора [32]. Из литературы известно, что радиационное восстановление солей металлов в водных растворах, которыми далее пропитывается матрица-носитель, позволяет получать наноразмерные частицы благородного металла [33]. Эта область исследований лежит на стыке радиационной химии и гетерогенного катализа и может оказаться чрезвычайно перспективной для практического использования энергии ионизирующих излучений в химии с точки зрения регулирования селективности реакций. При этом радиационно-химическая обработка (РХО) дает возможность плавного изменения интенсивности излучения, его дозы и времени экспозиции и, как следствие, эффективного управления процессами восстановления в реакционных системах. Продукты, участвующие в процессах восстановления ионов металлов и формировании наночастиц, образуются при радиолизе воды [34]. Основной восстанавливающей частицей при радиолизе воды является гидратированный электрон, который обладает высоким потенциалом (–2.87 В). РХО отличается более высокой степенью чистоты образуемых наночастиц, так как отсутствуют примеси, получающиеся при использовании химических восстановителей, в качестве инициатора химических реакций используется излучение, как источник энергии [35, 36].

В данной работе приведены результаты по изучению влияния радиационно-химического восстановления на особенности формирования, дисперсность и размер наночастиц родия в композите Rh*хитозан и на поверхности цеолитной матрицы. Полученные каталитические системы исследованы в конверсии ДМЭ в низшие олефины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Родийсодержащие цеолитные катализаторы готовили на основе цеолита типа ZSM-5 с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 = 32.6 в аммонийной форме (производство ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»). Водородную форму (HZSM-5) получали прокаливанием порошка цеолита NH_4ZSM-5 при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Родий наносили на цеолит из предварительно подготовленного композита – суспензии из растворенного в воде хитозана и водного раствора $RhCl_3 \cdot 4H_2O$. Для приготовления композита Rh*хитозан использовали гидрохлорид хитозана (производство «Биопрогресс», г. Москва) с атомной массой 10^4 Да.

Модифицирование цеолита HZSM-5 композитом Rh*хитозан проводили разными методами, получая образцы 1–5.

Образец 1 (Rh(X)/HZSM-5). К навеске HZSM-5 массой 10 г добавляли предварительно подготовленную суспензию из растворенного в воде хитозана и 0.3 М водного раствора $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ и оставляли на сутки; затем образец высушивали и прокаливали при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Образец 2 (Rh(X-РХО^{15})/HZSM-5). Предварительно подготовленную суспензию из растворенного в воде хитозана и 0.3 М водного раствора $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ подвергали радиационно-химической обработке с дозой облучения 15 кГр; далее суспензию добавляли к HZSM-5, оставляли на сутки, затем образец высушивали и прокаливали при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

Образец 3 (Rh(X-РХО^{20})/HZSM-5) готовили аналогично образцу 2 с использованием 0.3 М водного раствора $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ с той лишь разницей, что доза облучения была 20 кГр. Аналогично ему готовили **Образец 3.1 (Rh*(X-РХО^{20})/HZSM-5)**, используя для приготовления суспензии 0.5 М раствор $RhCl_3 \cdot 4H_2O$.

Образец 4 (Rh(X-РХО^{25})/HZSM-5) готовили аналогично образцу 2 с той лишь разницей, что доза облучения была 25 кГр.

Образец 5 (Rh(X-PXO^{30})/HZSM-5) готовили аналогично образцу 2 с той лишь разницей, что доза облучения была 30 кГр.

Для определения влияния размера частиц родия была приготовлена суспензия с содержанием 0.5 М $RhCl_3 \cdot 4H_2O$. Расчетное содержание Rh в составе готовых родийсодержащих цеолитных катализаторов – 0.1 мас. %.

Для облучения образцов композитов Rh*хитозан использовали ускоритель электронов типа УЭЛВ-10-10-Т-1 (ИФХЭ РАН) при мощности дозы облучения 3 кГр/с. Радиационно-химическое восстановление ионов родия в наночастицы родия (НЧ Rh) проводили в матрице гидрохлорида хитозана. Роль восстановителя в этой системе выполняют сольватированные электроны, которые образуются при действии потока ускоренных электронов на молекулу воды. К 6.0 мл раствора гидрохлорида хитозана (концентрация 0.5 мас. %) в воде добавляли 0.1 мл изопропилового спирта, затем прибавляли 360 мкл 0.3 или 0.5 М раствора $RhCl_3 \cdot 4H_2O$. Раствор помещали в специальные стеклянные ампулы. Для удаления кислорода в течение ~40 мин проводилось барботирование растворов гелием с последующей тщательной герметизацией ампул.

Спектры в ультрафиолетовой (УФ) и видимой (Вид) областях композитов Rh*хитозан измеряли при использовании спектрофотометра Hitachi-3310 (l = 1 мм, кварцевая кювета, раствор сравнения вода).

Исследование текстурных характеристик (удельной площади поверхности, суммарного объема пор и распределения пор по размерам) готовых родийсодержащих цеолитных катализаторов осуществляли методом низкотемпературной адсорбции–десорбции молекулярного азота на установке ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре 350°C до 4×10^{-1} Па. Адсорбцию N_2 проводили при температуре 77 К.

Морфологию композитов Rh*хитозан и готовых родийсодержащих цеолитных катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR. Перед исследованием каплю образца композита (или готовый цеолитный катализатор) помещали на покрытую углеродом медную сетку для ПЭМ, сушили в течение 1 ч, вставляли сетку в микроскоп и проводили исследования. Размер Rh-содержащих частиц определяли, как максимальный линейный размер. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам статистическим методом обрабатывали данные по 300 частицам. Энергодисперсионный анализ (ЭДА) выполняли на входящем в комплектацию микроскопа приборе JED-2300 ПЭМ. Паттерны дифракции электронов (ДЭ) получали обработкой микрофотографий высокого разрешения с помощью программы ImageJ-1.47. Для идентификации граней на поверхности частиц использовали базу JCPDS.

Каталитические эксперименты конверсии ДМЭ в низшие олефины проводили на лабораторной установке с использованием микрореактора проточного типа с неподвижным слоем катализатора. В качестве исходного реагента использовали ДМЭ с чистотой 99.8% (производство ОАО НАК и др. «Азот», г. Новомосковск). Разбавителем ДМЭ служил азот. Концентрация ДМЭ в исходной газовой смеси составляла 10 об. %. В проточный реактор загружали 0.5 г катализатора (фракция 0.4–0.6 мм, которую получали путем механического измельчения таблеток, спрессованных из полученного порошка родийсодержащих цеолитных катализаторов). Далее проводили активацию катализатора в токе N_2 при 400°C в течение 1 ч. Устанавливали необходимые весовую скорость подачи ДМЭ (2.7 ч$^{-1}$), температуру (320°C) и давление (~1 атм). Для установления заданной скорости подачи сырья расход газа контролировали регуляторами расхода газа РРГ-10. Газовый поток с помощью крана-дозатора подавали на анализ в хроматограф «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным детектором. Размеры капиллярной колонки 27.5 м × 0.32 мм × 10 мкм, в качестве адсорбента использовали неполярную фазу CP-PoraPLOT Q-HT, которая оказалась достаточно эффективной для выделения основных групп продуктов реакции (ДМЭ, CH_3OH, углеводороды C_1–C_6). Анализ проводили в режиме термопрограммирования (80–200°C, скорость нагрева 10°C/мин), газ-носитель – азот (скорость – 30 мл/мин). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin. Показатели процесса определяли на основе материального баланса.

Конверсию ДМЭ (X, %) рассчитывали по формуле (1):

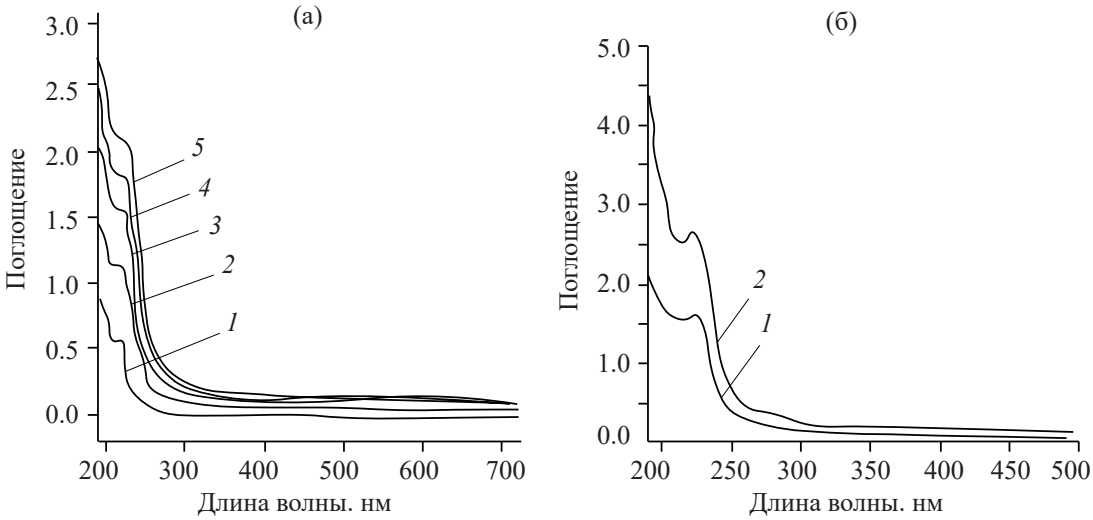


Рис. 1. Спектры оптического поглощения, полученные после облучения электронами композита Rh*хитозан с 0.3 М $RhCl_3 \cdot 4H_2O$: (а) *1* – без облучения, *2* – доза 15 кГр, *3* – доза 20 кГр, *4* – доза 25 кГр, *5* – доза 30 кГр; (б) с разной концентрацией родия при одной дозе облучения 20 кГр: *1* – 0.3 М $RhCl_3 \cdot 4H_2O$, *2* – 0.5 М $RhCl_3 \cdot 4H_2O$, разбавление 1:20.

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100, \quad (1)$$

где m_0 и m – масса ДМЭ на входе и выходе из реактора, соответственно, г.

Селективность образования олефинов (S, мас. %) рассчитывали по формуле (2):

$$S = \frac{m_{\text{олеф}}}{m_{\text{УВ}}} \times 100, \quad (2)$$

где $m_{\text{олеф}}$, $m_{\text{УВ}}$ – масса олефинов и масса всех образовавшихся углеводородов, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе за основу был взят композит Rh*хитозан, который затем наносили на цеолит HZSM-5. Хитозан в водорастворимой форме используется в качестве полимерной матрицы для стабилизации наноразмерных частиц родия и их тонкодисперсного распределения, что приводит к повышению активности родийсодержащего цеолитного катализатора в конверсии ДМЭ в низшие олефины [37, 38].

Первоначально были приготовлены композиты Rh*хитозан (исходя из 0.3 М $RhCl_3 \cdot 4H_2O$) и подвергнуты радиационно-химическому восстановлению с дозой облучения 15, 20, 25 и 30 кГр и исследованы методом спектрофотометрии в УФ- и Вид-областях.

Из данных, представленных на рис. 1, видно наличие полосы поглощения в области 220–225 нм для всех исследуемых образцов, что подтверждает образование наночастиц Rh в этой системе в результате облучения. При этом при постоянной концентрации родия увеличение дозы облучения приводит к значительному росту оптической плотности НЧ Rh (рис. 1а). В ближнем УФ-диапазоне спектра отсутствуют полосы поглощения 320 нм и 410 нм (переходы Rh^{3+}: 1 A1g → 1 T1g, 1 T), что позволяет сделать вывод о полном восстановлении Rh после облучения раствора с ионами Rh^{3+} [39]. Дальнейшее увеличение дозы облучения нецелесообразно, поскольку при дозе > 30 кГр протекают процессы деполимеризации хитозана [40]. Увеличение молярности раствора соли родия (0.5 М $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ вместо 0.3 М) в исходном композите (рис. 1б) также приводит к значительному росту оптической плотности наночастиц Rh, что обусловлено повышением концентрации родия в составе композита Rh*хитозан.

Размеры частиц Rh оценивали по данным просвечивающей электронной микроскопии. На фотографиях (рис. 2а) отчетливо видны темные агломераты молекул хитозана, которые контрастируют

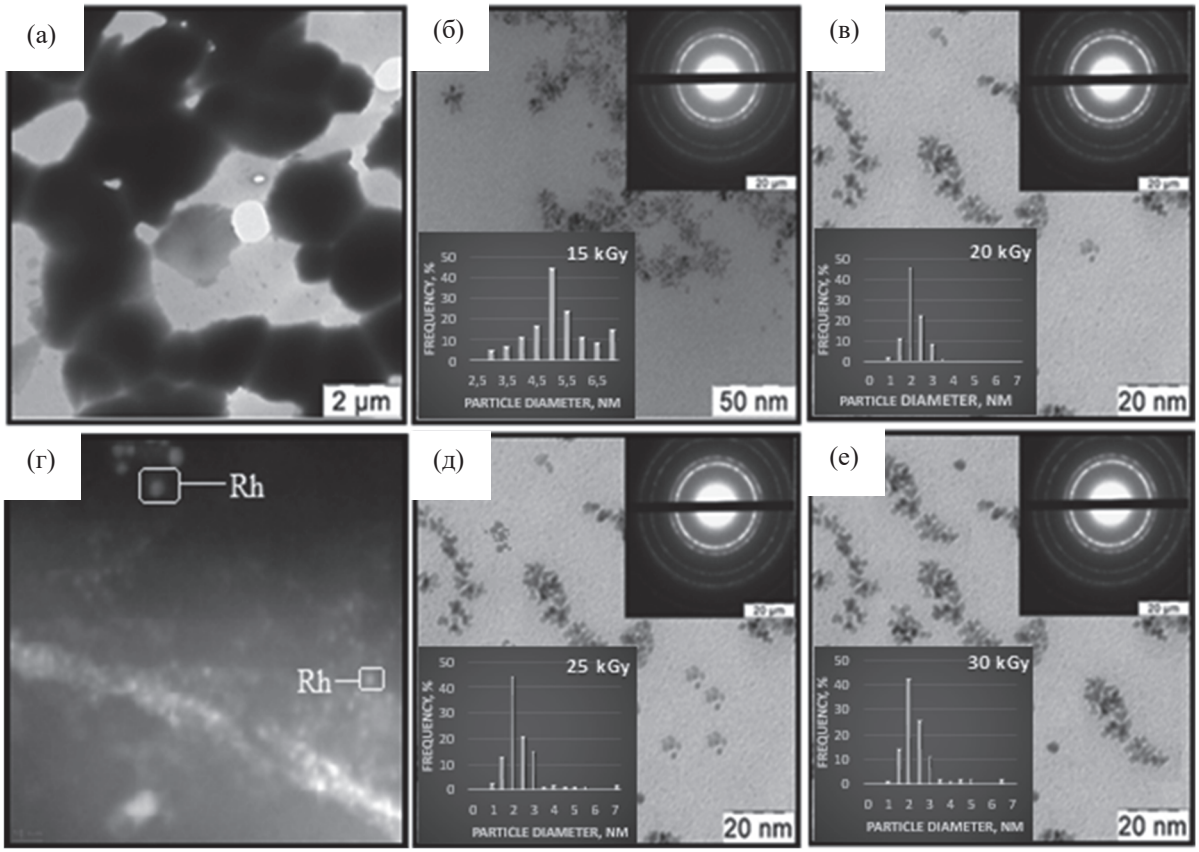


Рис. 2. Электронные микрофотографии, дифракционные картины (на вставке сверху) и гистограммы распределения Rh-содержащих частиц по размерам (на вставке снизу) в композитах Rh*хитозан (0.3 М): (а) – без обработки; полученные в результате облучения дозой, кГр: (б) – 15; (в, г) –20; (д) –25; (е) – 30.

с серым однородным фоном углеродной пленки держателя ПЭМ. Текстура композита Rh*хитозан представлена сшитыми между собой макроагломератами молекул хитозана, размер которых составляет 3500 ± 500 нм.

Радиационно-химическое воздействие приводит к разрыву связей между макро агломератами и диспергированию последних (рис. 2б–е). При максимальном увеличении (рис. 2г) на образце с дозой облучения 20 кГр четко видно наличие большого количества мелких частиц округлой формы гранецентрированной кубической (ГЦК) структуры.

Для определения химического состава частиц использовали фотографии высокого разрешения с последующим анализом паттернов ДЭ [41, 42]. Из рис. 3а видно, что на поверхности единичных частиц присутствуют группы упорядоченных атомов, формирующие кристаллографические плоскости, паттерны ДЭ от этих плоскостей приведены на вставке рис. 3а. Поверхность частиц композита Rh*хитозан представлена гранями металлического родия с индексами Миллера (111), (200) и (220) (PDF#05-0685), что согласуется с данными ЭДА (рис. 3б).

Установлено (вставки-гистограммы к рис. 2б–е), что размер Rh-содержащих частиц для всех исследуемых композитов варьируется от 1 до 7 нм, средний размер частиц для образца с дозой облучения 15 кГр равен 5.30±0.25 нм, для образца с дозой облучения 20 кГр равен 2.25±0.25 нм, и практически не меняется при дальнейшем увеличении дозы облучения. Полученный в настоящем исследовании размер Rh-содержащих частиц согласуется с данными [43].

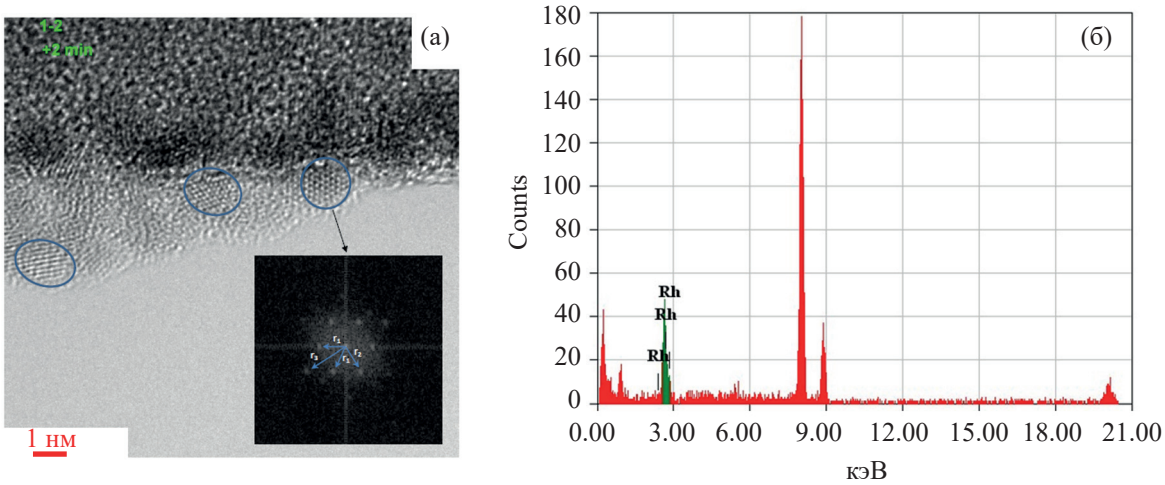


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ-ВР композита Rh*хитозан (0.3 М), полученного в результате облучения дозой 20 кГр (а) с паттернами ДЭ на вставке, и ЭДА (б).

Увеличение молярности раствора соли родия (0.5 М $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ вместо 0.3 М) не влияет на морфологию композитов Rh*хитозан (поверхность Rh-содержащих частиц также представлена гранями металлического Rh с индексами Миллера (111), (200) и (220)), однако, наблюдается рост среднего размера частиц Rh до 3 нм (рис. 4), что можно объяснить ростом отношения $C(Rh^{3+})/C$(хитозан), которое приводит к снижению скорости стабилизации малых частиц и способствует более высокой скорости коалесценции зародышей частиц Rh в композите.

Исследуемыми композитами Rh*хитозан (с/без РХО) модифицировали цеолит HZSM-5, и после прокаливания получили катализаторы (Rh(X)/HZSM-5, Rh(X-РХО)/HZSM-5). Результаты ПЭМ образцов представлены на рис. 5. Пропитка цеолита композитом Rh*хитозан приводит к формированию в катализаторе агломератов существенно меньшего размера, по сравнению с композитом. Скорее всего, уменьшение размера однотипных агломератов связано с химическим взаимодействием молекул хитозана с кислотными центрами цеолита, которое на стадии прокалки приводит к деструкции С–С-связей молекул хитозана и деф-рагментации исходных агрегатов.

При масштабной шкале 100–200 нм на агломератах разных частиц цеолитного катализатора зафиксированы наночастицы родия сферической формы (рис. 5), размер которых соответствует размеру частиц родия в композитах Rh*хитозан (рис. 2). Микрофотографии катализаторов с дозой облучения 25 и 30 кГр не представлены, поскольку они полностью повторяют микрофотографии катализатора с дозой облучения 20 кГр, размер частиц родия аналогичный. Ширина дифракционных колец от выделенной области образца без облучения (вставка на рис. 5а) и после РХО (вставка на рис. 5б) различается. На облученном образце дифракционное кольцо более размытое, что может говорить о более тонкодисперсном распределении металлического Rh после РХО.

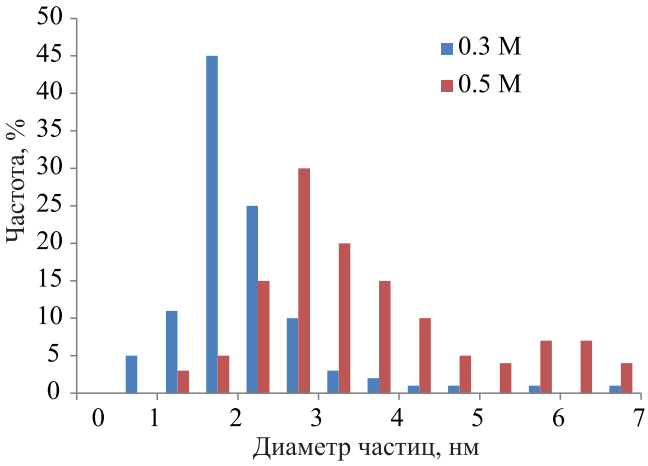


Рис. 4. Гистограммы распределения Rh-содержащих частиц по размерам для 0.3 и 0.5 М композитов Rh*хитозан, полученных после облучения с дозой 20 кГр.

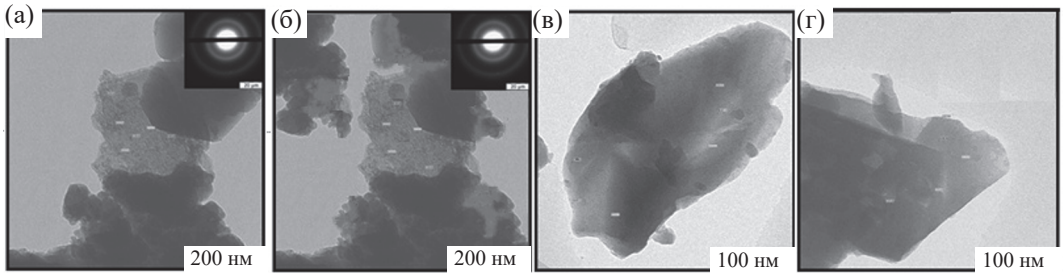


Рис. 5. Микрофотографии низкого разрешения частиц катализаторов полученных пропиткой носителя композитом Rh*хитозан: (а) – Rh(X)/HZSM-5; (б) – Rh(X-PXO^{15})/HZSM-5; (в) – Rh(X-PXO^{20})/HZSM-5 0.3 М; (г) – Rh*(X-PXO^{20})/HZSM-5 0.5 М.

Анализ параметров пористой структуры исследуемых образцов (табл. 1) показывает, что радиационно-химическое восстановление композита Rh*хитозан с последующим нанесением на HZSM-5 практически не влияет на их текстурные характеристики. Однако увеличение молярности $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ с 0.3 до 0.5 М в исходном композите Rh*хитозан приводит к росту общего объема пор (резко увеличивается объем мезопор, и незначительно объем микропор). Вероятно, это тоже связано с укрупнением частиц родия с ростом $C(Rh^{3+})$, что способствует неоднородности каталитической системы в целом.

Применение радиационно-химического восстановления приводит к незначительному повышению конверсии ДМЭ при дозах облучения выше 20 кГр, селективность по низшим олефинам остается примерно на одном уровне (~76 мас. %) (табл. 2). Увеличение молярности раствора соли родия спо-

Таблица 1. Характеристики пористой структуры цеолитных катализаторов Rh(X)/HZSM-5 с/без PXO с разной дозой облучения композита Rh*хитозан

№	Катализатор	Молярность $RhCl_3 \cdot 4H_2O$	BET, м^2/г	$V_{общ}$, см^3/г	$V_{микро}$, см^3/г	$V_{мезо}$, см^3/г
1	Rh(X)/HZSM-5	0.3	353	0.180	0.114	0.066
2	Rh(X-PXO^{15})/HZSM-5	0.3	345	0.180	0.111	0.069
3	Rh(X-PXO^{20})/HZSM-5	0.3	355	0.184	0.114	0.070
3.1	Rh*(X-PXO^{20})/HZSM-5	0.5	357	0.206	0.117	0.089
4	Rh(X-PXO^{25})/HZSM-5	0.3	352	0.183	0.113	0.069
5	Rh(X-PXO^{30})/HZSM-5	0.3	354	0.185	0.114	0.071

Таблица 2. Влияние PXO на каталитические свойства Rh(X)/HZSM-5 в конверсии ДМЭ в низшие олефины[a]

№	Катализатор	$X_{ДМЭ}$, %	Селективность по УВ, мас. %				ΣC_2–$C_4^=$	$C_2^=/C_3^=$
			$C_2^=$	$C_3^=$	$C_4^=$	алканы C_1–C_5		
1	Rh(X)/HZSM-5 (0.3 М)	60.4	23.2	35.6	16.4	24.7	75.2	0.7
2	Rh(X-PXO^{15})/HZSM-5 (0.3 М)	57.9	24.2	36.6	16.2	23.1	76.9	0.7
3	Rh(X-PXO^{20})/HZSM-5 (0.3 М)	63.8	24.9	34.8	16.5	23.7	76.2	0.7
3.1	Rh*(X-PXO^{20})/HZSM-5 (0.5 М)	48.8	19.9	38.6	17.3	24.2	75.8	0.5
4	Rh(X-PXO^{25})/HZSM-5 (0.3 М)	62.0	24.3	35.2	16.6	23.9	76.1	0.7
5	Rh(X-PXO^{30})/HZSM-5 (0.3 М)	64.3	25.6	34.1	15.9	24.4	75.6	0.7

[a] T = 320°C, P = 1 атм, W = 2.7 ч$^{-1}$, за 3 ч.

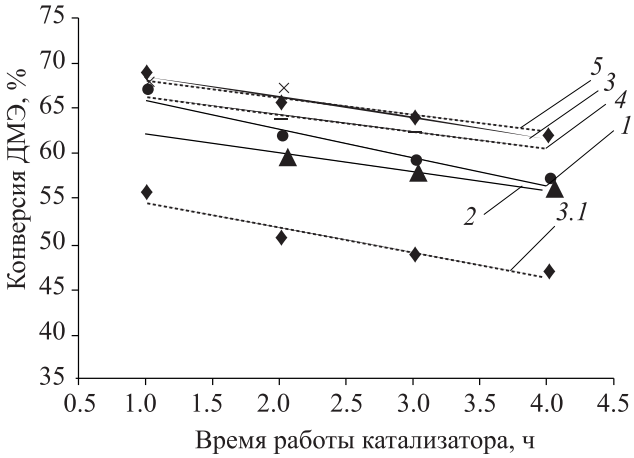


Рис. 6. Влияние времени работы катализатора на конверсию ДМЭ в низшие олефины на катализаторах: *1* – Rh(X)/HZSM-5 (0.3 M); *2* – Rh(X-PXO^{15})/HZSM-5 (0.3 M); *3* – Rh(X-PXO^{20})/HZSM-5(0.3 M), *3.1* – Rh(X-PXO^{20})/HZSM-5 (0.5 M); *4* – Rh(X-PXO^{25})/HZSM-5 (0.3 M); *5* – Rh(X-PXO^{30})/HZSM-5 (0.3 M).

собствует снижению конверсии ДМЭ более чем на 10% и перераспределению продуктов реакции в пользу увеличения выхода пропилена, соотношение этилен/пропилен снижается с 0.7 до 0.5. Это можно объяснить агрегацией частиц родия и, как следствие, их менее тонкодисперсным распределением на поверхности готового катализатора.

РХО приводит к росту стабильности работы катализатора (рис. 6): снижение активности во времени на облученных образцах происходит не так сильно по сравнению с Rh(X)/HZSM-5 (1) без облучения.

Установлены корреляции между морфологией и текстурными свойствами каталитических систем Rh/HZSM-5 с разной дозой облучения композита Rh-хитозан, и их каталитическими свойствами в конверсии ДМЭ в низшие олефины.

Радиационно-химическое восстановление приводит к уменьшению размера наночастиц родия в композите Rh*хитозан, при этом увеличение дозы облучения способствует получению наночастиц Rh меньших размеров. Увеличение молярности раствора соли родия в исходном композите, наоборот, способствует укрупнению частиц родия.

Размер наночастиц родия в готовом цеолитном катализаторе соответствует их размеру в исходном композите Rh*хитозан. Радиационно-химическая обработка приводит к тонкодисперсному распределению родия на поверхности цеолитного катализатора, что способствует росту активности и стабильности его работы в конверсии диметилового эфира в низшие олефины.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Батова Татьяна Игоревна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9253-8523

Обухова Татьяна Константиновна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6155-5507

Колесниченко Наталия Васильевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2534-2624

Александрова Валентина Андреевна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3946-4289

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00199 А.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В.* Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 8. С. 777–804 [Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 8. P. 777. https://doi.org/10.1070/RCR4723]
2. Natural Gas Opportunity. [http://siluria.com/Feedstock/Natural_Gas_Opportunity 2019].
3. *Amghizar I., Vandewalle L.A., Geem K.M.V., Marin G.B.* New Trends in Olefin Production // Engineering. 2017. V. 3. I. 2. P. 171–178. https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.02.006
4. *Kondratenko E.V., Peppel T., Seeburg D., Kondratenko V.A., Kalevaru N., Martin A., Wohlrab S.* Methane

conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation // Catal. Sci. Techn. 2017. V. 7. P. 366–381. https://doi.org/10.1039/C6CY01879C

5. *Schwach P., Pan X., Bao X.* Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 8497–8520. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00715
6. *Wood D.A.* Virtual special issue: Conversion of natural gas and gas liquids to methanol, other oxygenates, gasoline components, olefins and other petrochemicals: A collection of published research (2010–2015) // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 26. P. 780–781. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.07.018
7. *Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В.* Наследие Н.Н. Семенова и новое поколение газохимических процессов // Нефтегазохимия. 2015. № 3. С. 60–68.
8. *Tian P., Wei Y., Ye M., Liu Z.* Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 1922–1938. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00007
9. *Chen W.-H., Lin B.-J., Lee H.-M., Huang M.-H.* One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO_2 with high space velocity // Appl. Energy. 2012. V. 98. P. 92–101. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.082
10. *Hack M., Koss U., Konig P., Rothaemel M., Holtmann H.-D.* Method for producing propylene from methanol // Patent US № 7015369. 2006.
11. *Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Яшина О.В., Хаджиев С.Н.* Синтез низших олефинов из диметилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов, модифицированных соединениями родия // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 56–61 [*Kolesnichenko N.V., Goryainova T.I., Biryukova E.N., Yashina O.V, Khadzhiev S.N.* Synthesis of lower olefins from dimethyl ether in the presence of zeolite catalysts modified with rhodium compounds // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. P. 55–60. https://doi.org/10.1134/S0965544111010105]
12. *Brown D.M., Bhatt B.L., Hsiung T.H., Lewnard J.J., Waller F.J.* Novel technology for the synthesis of dimethyl ether from syngas // Catal. Today. 1991. V. 8. № 3. P. 279–304. https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80055-E
13. *Cai G., Liu Z., Shi R., Changqing H., Yang L., Sun C., Chang Y.* Light alkenes from syngas via dimethyl ether // Appl. Catal. A Gen. 1995. V. 125. № 1. P. 29–38. https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)00291-6
14. *Inomata M., Higashi A., Makino Y., Mashiko Y.* // Patent US № 6852897 B2. 2005.
15. *Chikamatsu N., Honda K., Okita A., Takahashi J., Oyama K., Nakamura M.* // 7th Asian DME Conference. 2011.
16. *Pérez-Uriarte P., Gamero M., Ateka A., Díaz M., Aguayo A.T., Bilbao J.* Effect of the Acidity of HZSM-5 Zeolite and the Binder in the DME Transformation to Olefins // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 1513–1521. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04477
17. *Haw J.F., Song W.G., Marcus D.M., Nicholas J.B.* The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 317–326. https://doi.org/10.1021/ar020006o
18. *Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Хиврич Е.Н., Колесникова Е.Е., Батова Т.И.* Стабильность цеолитного катализатора La-Zr-HZSM-5/Al_2O_3 конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 259. https://doi.org/10.7868/S0028242113040072 [*Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Khivrich E.N., Kolesnikova E.E., Batova. T.I.* Stability of La–Zr–HZSM-5/Al_2O_3 zeolite catalysts in the conversion of dimethyl ether to lower olefins // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 4. P. 225–232. https://doi.org/10.1134/S0965544113040075]
19. *Rozovsky A.Ya, Lin G.I., Kotel'nikov V.N., Majdurov N.P., Petrov V.N., Brand B.B., Makhlin V.A.* Integrated method for production of dimethyl ether from hydrocarbon gases // Patent RU № 2220939. 2004
20. *Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Маркова Н.А., Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбеков Р.В., Хаджиев С.Н., Китаев Л.Е., Ющенко В.В.* Конверсия диметилового эфира в олефины С2–С4 на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. Т. 49. № 1. С. 45–49. [*Kolesnichenko N.V., Yashina O.V., Markova N.A., Biryukova E.N., Goryainova T.I., Kulumbegov R.V., Khadzhiev S.N., Kitaev L.E., Yushchenko V.V.* Conversion of dimethyl ether into C_2–C_4 olefins on zeolite catalysts // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. P. 42–46. https://doi.org/10.1134/S0965544109010083]
21. *Sardesai A., Lee S.* Alternative Source of Propylene // Energy Sources. 2003. V. 27. P. 489–500. https://doi.org/10.1080/009083190518970
22. *Omata K., Yamazaki Y., Watanabe Y., Kodama K., Yamada M.* Artificial Neural Network (ANN)-Aided Optimization of ZSM-5 Catalyst for the Dimethyl Ether to Olefin (DTO) Reaction from Neat Dimethyl Ether (DME) // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 6256–6261. https://doi.org/10.1021/ie801757p
23. *Zhu W., Li X., Kaneko H., Fujimoto K.* Selective Transformation of Dimethyl Ether into Small Molecular Hydrocarbons Over Large-pore Beta Zeolite // Catal.

Lett. 2008. V. 120. P. 95–99. https://doi.org/10.1007/s10562-007-9254-y

24. *Ito H., Ooyama K., Yamada S., Kume M., Chikamatsu N.* Catalyst, process for preparing the catalyst and process for producing lower hydrocarbon with the catalyst // Patent US № 20070032379A1. 2007.
25. *Zhao T.-S., Takemoto T., Tsubaki N.* Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5 // Catal. Commun. 2006. V. 7. P. 647–650. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.11.009
26. *Jian-ming M., Zhang Q, Xie H., Pan J., Tan Y., Han Y.* Effects of reaction atmosphere on dimethyl ether conversion to propylene process over Ca/ZSM-5 // J. Fuel Chem. Technol. 2011. V. 39. P. 42–46. https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60008-X
27. *Zhu Q., Kondo J.N., Ohnuma R., Kubota Y., Yamaguchi M., Tatsumi T.* The study of methanol-to-olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 112. P. 153–161. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.09.026
28. *Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Fadeeva T.V.* Green synthesis of water-soluble non-toxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles // Int. J. Nanomedicine. 2014. V. 9. P. 1883–1889. https://doi.org/10.2147/IJN.S57865
29. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. С. 303.
30. *Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Трофимов Б.А.* Водорастворимые нанокомпозиты серебра с сополимером 1-винил-1,2,4-триазола // Доклады Академии Наук. 2013. Т. 449. № 2. С. 172–173. https://doi.org/10.7868/S0869565213080136
31. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. С. 672.
32. *Слинкин А.А.* Структура и каталитические свойства гетерогенных катализаторов. Итоги науки и техники. Серия «Физическая химия. Кинетика». М.: ВИНИТИ, 1971. С. 104
33. *Звеков А.А., Адуев Б.П., Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р.* Радиационные методы получения металлических катализаторов на углеродных носителях // Химическая технология. 2013. № 5(99). С. 25.
34. *Емельянов А.И.* Дис….канд. хим. наук. Иркутский ин-т химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск. 2015. 56 с.
35. *Маркович В.* Радиационная химия: малоизвестная область науки // Бюллетень МАГАТЭ. 1989. № 1. С. 23.
36. *Хачатрян Ш.В., Геворгян Т.А.* Характер диэлектрических свойств природных, модифицированных и облученных цеолитов // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 140–142.
37. *Колесниченко Н.В., Колесникова Е.Е., Обухова Т.К., Бондаренко Г.Н.* Композиты родий*хитозан, нанесенные на Mg-HZSM-5, в конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 1–7. https://doi.org/10.1134/S0028242118060059 [*Kolesnichenko N.V., Kolesnikova E.E., Obukhova T.K., Bondarenko G.N.* Rhodium–Chitosan Composites Supported on Magnesium–HZSM-5 in the Conversion of Dimethyl Ether to Lower Olefins // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 12. P. 1013–1018. https://doi.org/10.1134/S0965544118120058]
38. *Батова Т.И., Обухова Т.К., Колесниченко Н.В., Николаев С.А.* Влияние ультразвуковой обработки на физико-химические и каталитические свойства катализатора Rh*хитозан/НЦВМС в конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С/ 569–574. https://doi.org/10.134/998421119050034 [*Batova T.I., Obukhova T.K., Kolesnichenko N.V., Nikolaev S.A.* Effect of Ultrasonic Treatment on the Physicochemical and Catalytic Properties of Rhodium–Chitosan/HTsVM Catalysts in Dimethyl Ether Conversion to Lower Olefins // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 9. P. 1017–1022. https://doi.org/10.1134/S0965544119090032]
39. *Lin Q., Satsuma A., Shimizu K.I.* Kinetic analysis of reduction process of supported Rh/Al2O3 catalysts by time resolved in-situ UV–vis spectroscopy // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 419–420. P. 142–147. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.021
40. *Шарпатый В.А.* Радиационная химия биополимеров. М: ГЕОС, 2008. С. 109.
41. *Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Ezzgelenko D.I.* The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // J. of Catalysis. 2019. V. 369. P. 501–517. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017
42. *Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kirdyankin D.I., Vasil'kov A.Yu.* Fe-containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation. // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. № 3. P. 86–101. https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7
43. *Hei H., He H., Wang R., Liu X., Zhang G.* Controlled Synthesis and Characterization of Nobel Metal Nanoparticles // Soft Nanoscience Letters 2012. V. 2. P. 34–40. https://doi.org/10.4236/snl.2012.23007

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 858–868

УДК 544.476-478

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ КИСЛОТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОКИСЛЕНИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2021 г. В. С. Горбунов[1], А. А. Брыжин[1], А. Г. Попов[1], И. Г. Тарханова[1,*]

[1] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия*
[*]*E-mail: itar_msu@mail.ru*

Поступила в редакцию 15 апреля 2021 г.
После доработки 17 сентября 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

В настоящей работе проведен синтез и сравнительный анализ гетерогенных катализаторов окислительной десульфуризации, представляющих собой иммобилизованные на силикагель композиции на основе цвиттер-ионного соединения 4-(3-этилимидазолий)бутансульфоната и муравьиной, уксусной и серной кислот. В качестве модельных субстратов использовали тиофен, дибензотиофен и метилфенилсульфид. Активность катализаторов коррелирует с силой исходных кислот и количеством активной фазы на поверхности. Кроме модельных реакций, катализаторы использовали при обессеривании прямогонной дизельной фракции до остаточного содержания серы менее 10 ppm.

Ключевые слова: окисление серосодержащих соединений, пероксид водорода, цвиттер-ионные производные, иммобилизованные катализаторы, десульфуризация нефтяного сырья

DOI: 10.31857/S0028242121060113

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывный рост объемов добычи сернистых и высокосернистых нефтей требует разработки новых подходов к решению проблемы десульфуризации нефтяного сырья. Широко используемый процесс гидроочистки углеводородных фракций в ряде случаев может быть заменен безводородными методами, например окислительным обессериванием – процессом, сочетающим окисление сераорганических компонентов топлив с последующим извлечением продуктов их превращения [1]. По сравнению с гидроочисткой этот метод не требует сложного оборудования, а при использовании пероксида водорода в качестве окислителя жидкофазного процесса становится более экологичным и безопасным, поскольку проводится в относительно мягких условиях. Катализаторы данного процесса – неорганические и органические кислоты, а также оксиды и оксометаллаты [2]. Как известно, при сжигании топлива с высоким содержанием тяжелых металлов и металлокомплексов (V, Cu, Ni и т.д.) образуются аэрозоли, относящиеся к одной из самых опасных групп биологических загрязнителей [3]; поэтому, с точки зрения экологической безопасности преимуществом обладают «безметальные» катализаторы. Из них наиболее эффективными, доступными и распространенными являются серная, муравьиная и уксусная кислоты [4]. Однако при использовании таких катализаторов возможна коррозия оборудования, кроме того, частичный переход кислоты в органическую фазу ухудшает характеристики топлива. Поэтому на данный момент актуальна проблема поиска новых активных и стабильных катализаторов, обладающих бренстедовской кислотностью и лишенных недостатков гомогенных систем (трудности разделения продуктов, низкая площадь контакта и т.д.). Предлагаемый нами подход к решению этой задачи – формирование на поверхности минерального носителя (силикагеля) слоя цвиттер-ионного сурфактанта – бетаина с сульфогруппой, способного, с одной стороны, экстрагировать полярные сераорганические соеди-

нения из нефтяного сырья или модельного неполярного раствора, с другой стороны, образовывать устойчивые композиции с каталитически активными кислотами. Такие композиции могут возникать как за счет диполь-дипольного, так и за счет ковалентного взаимодействия между полярными группами цвиттер-иона и молекулами кислоты [5]. В частности, в случае серной кислоты может протекать протонирование сульфогруппы цвиттер-иона с образованием бренстедовской ионной жидкости, обладающей активностью в ряде процессов кислотного катализа [6–10]. Пленка ионной жидкости на поверхности носителя обеспечивает гомогенную среду для протекания реакций, но при этом катализатор макроскопически выглядит как сухое твердое вещество, поэтому его легко отделить от реакционной смеси. Высокая полярность полученных композиций препятствует их переходу в органическую фазу, а добавление водного раствора пероксида водорода уменьшает вязкость поверхностного слоя и способствует протеканию каталитической реакции без диффузионных ограничений. Образование водородных или ковалентных связей между цвиттер-ионным соединением и кислотами уменьшает их коррозионную активность, а также способствует закреплению в поверхностном слое катализатора, что увеличивает стабильность композиций. Важным преимуществом таких систем в перспективе является возможность их применения в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем.

Таким образом, цель работы – формирование гетерогенных катализаторов на основе производных цвиттер-ионного соединения (бетаина) и бренстедовских кислот (серной, муравьиной или уксусной) для окисления сераорганических соединений пероксидом водорода и десульфуризации дизельного топлива, а также сравнительный анализ кислотных свойств, активности и стабильности полученных композиций. В качестве модельных сераорганических субстратов, присутствующих в дизельном топливе, использовали дибензотиофен (ДБТ) и метилфенилсульфид (МФС) [11–12]. Для оценки возможности удаления трудноокисляемых производных серы проведены исследования по окислению тиофена. Помимо повышенной устойчивости к окислению, этот субстрат интересен возможностью образования серной кислоты в качестве одного из продуктов реакции с пероксидом водорода [13–16]. Кроме модельных смесей, гетерогенные композиции проходили испытания в окислительной десульфуризации дизельного топлива ОАО «Варьеганнефть».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества и растворители

Носитель Perlkat – 97-0 Silica Gel фирмы BASF (согласно паспорту, удельная поверхность $S_{уд}$ = 500 м^2/г; эффективный диаметр пор $d_п$ = 10 нм).

Муравьиная (99%-ная), уксусная (99.5%-ная) и серная (98%-ная) кислоты фирмы Acros organic. Изооктан (99.5%), тиофен (99%), дибензотиофен (99%), метилфенилсульфид (99%) – реактивы фирмы Sigma Aldrich.

Диэтиловый эфир (ч. д. а), использовали без дополнительной очистки.

Пероксид водорода (ч.), 50 мас. % – производство фирмы «ПраймКемикалсГрупп».

Бетаин [(4-(3′-этилимидазолий)бутансульфонат] синтезирован по методике, описанной нами ранее в работах [17–18]. ^{1}H ЯМР спектр: (400 MHz, Jeol, D_2O) 1.51 (3.0H, t, J = 7.2Hz, NCH_2CH_3), 1.83–1.72 (2.0H, m, $NCH_2CH_2CH_2$–CH_2SO_3), 2.11–2.03 (2.0H, m, $NCH_2CH_2CH_2SO_3$), 2.93 (2.0H, t, J = 7.1 Hz, $NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3$), 4.32–4.24 (4H, m, NCH_2CH_3, $NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3$), 7.81 (2.0H, s, NCHNC*H*C*H*), 9.03 (1H, s, NC*H*NCHCH). ^{13}C NMR (D_2O) 14.3 (NCH_2CH_3), 23.5 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3$), 29.7 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3$), 45.7 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3$), 51.3 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3$, NCH_2CH_3), 51.6 ($NCH_2CH_2CH_2CH_2SO_3$, NCH_2CH_3), 124.9 (NCHN*C*H*C*H), 125.3 (NCHN*C*H*C*H), 134.6 (N*C*HNCHCH). Найдено, %: C 46.46; H 6.99; N 12.11. $C_9H_{16}N_2SO_3$. Вычислено, %: C 46.53; H 6.94; N 12.06.

Синтез катализаторов

Для получения производного бетаина муравьиную кислоту (0.2 мл) и 4-(3′-этилимидазолий)-бутансульфонат (1.2 г) смешивали в мольном соотношении 1:1. Синтез проводили при 70°C в течение 24 ч, после чего содержимое трижды промывали диэтиловым эфиром (3×15 мл). Полученную

субстанцию (0.7 г) растворяли в 10 мл воды, затем к раствору добавляли 0.5 г силикагеля и перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Растворитель удаляли в токе воздуха, а гетерогенный катализатор (FA1) сушили при 50°C до постоянной массы. Синтез катализаторов на основе уксусной (AA1) и серной кислот (SA1) проводили аналогично описанному выше, при этом наносили эквимольное количество активной фазы на поверхность всех образцов. Кроме того, были синтезированы катализаторы на основе муравьиной и серной кислот с пониженным содержанием активной фазы на поверхности. Для этого количество наносимой на силикагель фазы уменьшали примерно в 3 и 10 раз. Таким образом были получены образцы AA2 и SA2 (около 15% активной фазы) и AA3 и SA3 (около 5%).

Проведение каталитических экспериментов

Окисление серосодержащих соединений пероксидом водорода проводили следующим образом: модельную смесь в количестве 10 мл (1 мас. % тиофена, дибензотиофена или метилфенилсульфида в изооктане), а также катализатор (0.1 г) и окислитель (30%-ный H_2O_2, 0.4 мл, мольное соотношение H_2O_2:S = 8–12 в зависимости от субстрата) помещали в реактор с рубашкой на магнитной мешалке. Содержимое реактора перемешивали при нагревании (60°C), периодически отбирая пробы органической фазы для анализа методом газожидкостной хроматографии на приборе «Кристалл-2000» с капиллярной колонкой Zebron ZB-1 (30 м) и пламенно-ионизационным детектором. В ряде экспериментов использовали метод дробной загрузки окислителя. Для этого пероксид водорода добавляли в реактор в количестве 0.2 мл дважды через 2 ч. Конверсию субстратов определяли по уменьшению их содержания в органической фазе по данным ГЖХ методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали *н*-нонан или *н*-додекан. Константы скорости псевдопервого порядка определяли по начальным скоростям конверсии по уравнению

$$R_0 = k[S]_0,$$

где $[S]_0$ – начальная концентрация субстратов. Применение таких расчетов возможно, поскольку из литературных данных следует, что окисление пероксидом водорода серосодержащих соединений в неполярных средах на гетерогенных катализаторах описывается аналогичным уравнением первого порядка по субстрату [19].

Для проведения экспериментов по определению стабильности катализаторов в последовательных циклах после окончания реакции жидкую фазу сливали, в реактор помещали новую порцию реагентов и испытания проводили аналогичным образом.

В тестировании образцов в процессе очистки дизельной фракции (диапазон кипения: 200–350°C) с общим содержанием серы 1080 ppm использовали 20 мл топлива, 0.8 мл 30%-ного H_2O_2, 0.04 г катализатора. Реакцию проводили в течение 4 ч при 60°C с однократным или дробным введением пероксида водорода (дважды по 0.4 мл). Далее реакционный раствор промывали дважды диметилформамидом (5 мл) для удаления продуктов окисления серы и анализировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре «ASE-2».

Методы анализа катализаторов

Анализ производных бетаина проводили методом ИК-спектроскопии в таблетках с KBr на фурье-ИК-спектрофотометре «Infralum FT-801» в диапазоне 4000–400 см$^{-1}$. Структуру бетаина подтверждали при помощи спектроскопии ЯМР на приборе Jeol. Концентрацию кислотных центров в твердых образцах определяли с использованием ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. ИК-спектры были получены на приборе Nicolet Protégé 460 с оптическим разрешением 4 см$^{-1}$ и диапазоном 4000–400 см$^{-1}$. Образцы в виде дисков (D = 1.6 см, ρ ~ 10 мг/см^2) активировали в ИК-ячейке при 150°C (скорость нагрева 7.5°C/мин) в течение 1 ч и давлении 10^{-5} topp. Адсорбцию пиридина проводили при 70°C и равновесном давлении пиридина 2 topp в течение 3 ч, после чего десорбировали избыток пиридина при той же температуре в течение 15 мин. Концентрацию боенстедовских (БКЦ) определяли по интенсивности полосы адсорбированного пиридина 1547 см$^{-1}$, в расчетах использовали коэффициент экстинкции из работы [20].

Элементный анализ органической фазы катализаторов проводили на автоматическом CHN-анализаторе CE1106.

Для исследования поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовали электронный микроскоп JEOL JSM – 6000 NeoScope со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа распределения частиц. Микроскопию проводили в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах).

Адсорбционные измерения проведены на автоматическом сорбтомере ASAP 20000N Micromeritics. Перед измерением образцы вакуумировали при 120°C в течение 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика полученных производных бетаина и катализаторов на его основе

На рис. 1 приведены ИК-спектры исходного бетаина и его производных на основе трех кислот в области 1800–800 см$^{-1}$. Следует отметить, что во всех спектрах, зарегистрированных в более широком диапазоне, наблюдаются пики в областях 3200–2800 см$^{-1}$, относящиеся к C–H-валентным колебаниям в ароматическом гетероцикле и алкильных заместителях. В ИК-спектрах производных бетаина и органических кислот при 1720 см$^{-1}$ наблюдается пик, который можно отнести к валентным колебаниям карбонильной группы. Интенсивная полоса наблюдается у всех трех синтезированных ионных жидкостей, а также в исходном бетаине в области 1600–1500 см$^{-1}$. Она соответствует валентным колебаниям в имидазолиевом кольце. Пик в интервале 1173–1165 см$^{-1}$ во всех представленных спектрах может относиться как к C–C- и C–N-деформационным колебаниям в гетероциклических соединениях, так и к валентным колебаниям S–O и S=O сульфогруппы (1160–1170 и 1350–1380 см$^{-1}$).

При анализе спектров бетаина и его производных видно, что в процессе синтеза происходит протонирование сульфогруппы всеми кислотами, о чем свидетельствует появление пика при 880 см$^{-1}$, который относится к колебаниям связи S–OH-группы SO_3H в сульфокислотах [21]. Эта полоса наиболее интенсивная в спектре катализатора на основе серной кислоты. В спектрах производных органических кислот указанная полоса

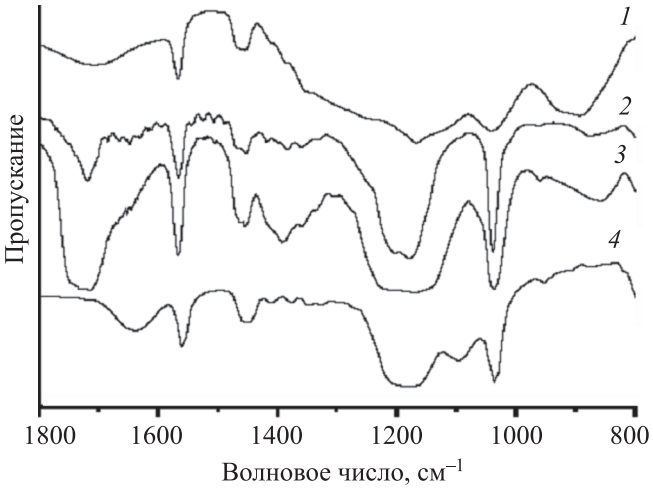


Рис. 1. ИК-спектры производных серной (*1*), уксусной (*2*), муравьиной (*3*) кислот в сравнении с бетаином (*4*).

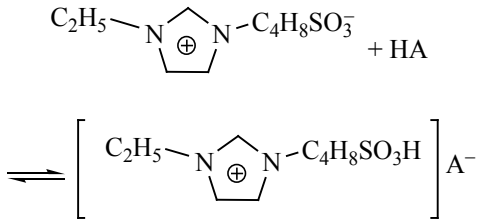


Рис. 2. Схема синтеза производных бетаина.

проявляется как компонента широкой полосы в области 820–890 см$^{-1}$, поскольку накладывается на полосы деформационных колебаний карбоксильной группы в протонированной и депротонированной формах [22]. В спектре производного серной кислоты кроме пика при 880 см$^{-1}$ наблюдается широкая полоса при 900–950 см$^{-1}$, которую можно отнести к валентным колебаниям сульфат- и гидросульфат-анионов в серной кислоте [23].

Таким образом, реакцию взаимодействия бетаина с кислотами можно описать схемой, представленной на рис. 2.

В этой обратимой реакции в случае серной кислоты равновесие смещается вправо, поскольку pK_a серной кислоты существенно ниже, чем у протонированной сульфогруппы бетаина [24]. Согласно данным указанной работы, pK_a таких групп у бетаинов с гетероатомными заместителями лежит в интервале от –2 до 2, при этом pK_{a1} серной кислоты равно –3. С другой стороны, эта величина для муравьиной и уксусной кислот составляет 3.75 и

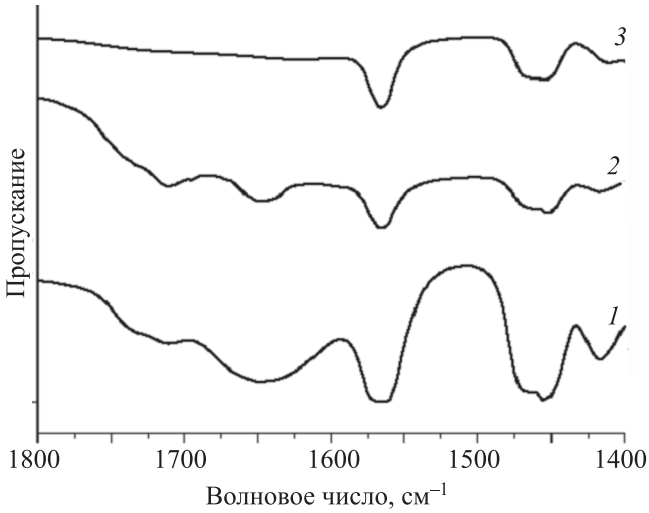


Рис. 3. ИК-спектры катализаторов: *1* – AA1; *2* – FA1; ***3*** – SA1.

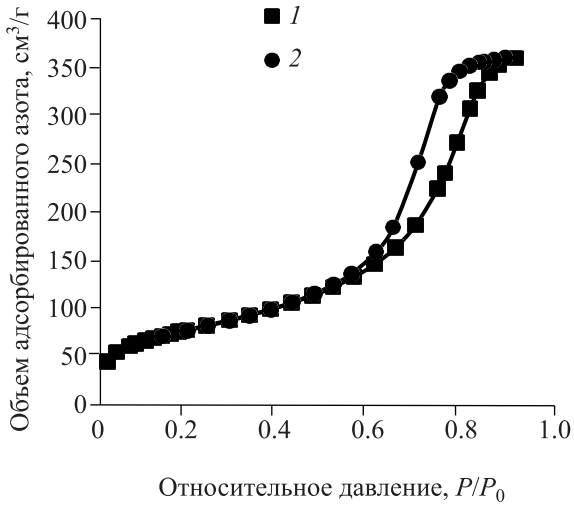


Рис. 4. Кривые адсорбции (*1*) и десорбции (*2*) азота на FA2.

4.75 соответственно [25]. Таким образом, в случае муравьиной, и тем более уксусной кислоты, равновесие приведенной реакции должно быть смещено влево. Это соответствует изменению относительной интенсивности полосы при 880 см$^{-1}$ в спектрах на рис. 1.

О том, что производные органических кислот представляют собой по преимуществу смеси, а не индивидуальные бренстедовские ионные жидкости, свидетельствуют данные ИК-спектроскопических исследований нанесенных катализаторов.

Широкая полоса в области 1470–1440 см$^{-1}$ относится к колебаниям имидазольного кольца, однако в образцах FA1, AA1 на ее фоне появляется дополнительный максимум при 1453 см$^{-1}$, относящийся к колебаниям карбонильной группы в карбоксилат-анионе. После вакуумирования образцов при 150°C – необходимой процедуре при ИК-исследовании поверхности – этот максимум исчезает, что связано с разрушением композиции и испарением кислот. В случае образца SA1 дополнительное поглощение при 1453 см$^{-1}$ не наблюдалось [26].

В спектре образца AA1 присутствует сильная полоса при 1650 см$^{-1}$ и слабая – при 1720 см$^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы. В образце FA1 также присутствуют указанные полосы, однако менее интенсивные, что связано, возможно, с частичным испарением муравьиной кислоты в ходе пробоподготовки. Указанные полосы отсутствуют в спектре образца SA1.

В спектрах нанесенных композиций сохраняются полосы поглощения в области 1800–1200 см$^{-1}$, относящиеся к колебаниям связей в имидазольном кольце и карбонильной группы в карбоксилат-анионе в образцах на основе органических кислот (рис. 3).

Анализ спектров каталитических композиций, полученных по методу ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, указывает на бренстедовский характер кислотных центров, о чем свидетельствует положение полосы при 1545 см$^{-1}$.

На рис. 4 приведена типичная адсорбционная кривая (катализатор FA2). Петля гистерезиса свидетельствует о наличии в материале мезопор.

Величины среднего диаметра пор и их удельного объема, определенные с помощью метода BJH, а также удельной поверхности по БЭТ, приведены в табл. 1. Как видно из таблицы, нанесение большого количества активной фазы приводит к значительному уменьшению удельной площади поверхности и объема пор, что связано с их заполнением и частичной блокировкой.

Текстура поверхности катализаторов, содержащих максимальное количество активной фазы, представлена на рис. 5. Из микрофотографий видно, что покрытия – сплошные и плотные, что хорошо согласуется с данными адсорбционных измерений.

Таблица 1. Результаты элементного анализа и текстурные характеристики катализаторов

Образец		S_{BET}, м^2/г	D_p, нм	V_p, см^3/г	N/S, мас. %
SiO_2		300	10	0.750	–
FA	1	13	13	0.011	5.8/6.6
	2	278	8.9	0.620	2.75/3.0
	3	288	9.3	0.710	0.36/0.32
AA	1	11	9	0.047	5.4/6.1
SA	1	7	8	0.028	4.3/10.3
	2	235	9.7	0.600	1.55/5.86
	3	272	9	0.660	0.36/0.98

На рис. 6 приведены данные анализа СЭМ-ЭДА для катализатора FA2 с промежуточным содержанием активной фазы на поверхности.

Видно, что и в случае промежуточного содержания активной фазы на поверхности она распределена достаточно равномерно, при этом области локации элементов (S и N) совпадают.

Каталитические свойства гетерогенных композиций

На рис. 7 представлены зависимости конверсии модельных субстратов от времени на катализаторах с высоким содержанием активной фазы. Видно, что максимальной активностью в случае гетероциклических субстратов обладает катализатор SA1; для МФС это различие менее заметно и на

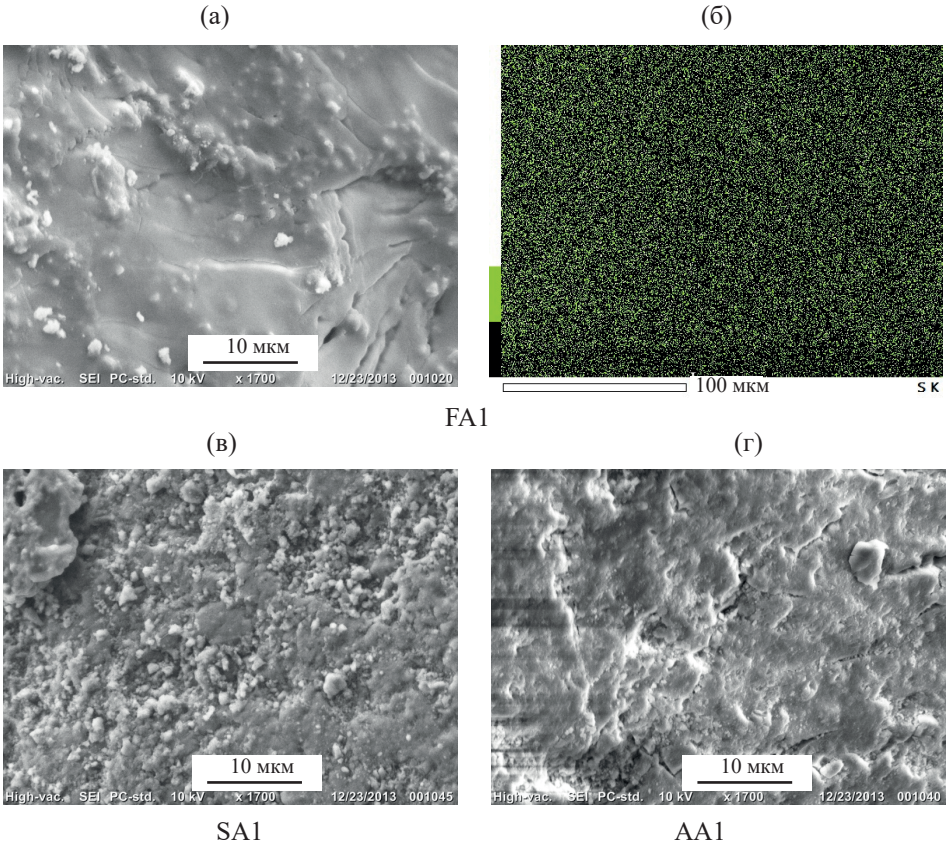


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии образцов катализаторов с высоким содержанием активной фазы (а, в, г) и распределение серы (б) на поверхности катализатора FA1 по данным СЭМ-ЭДА.

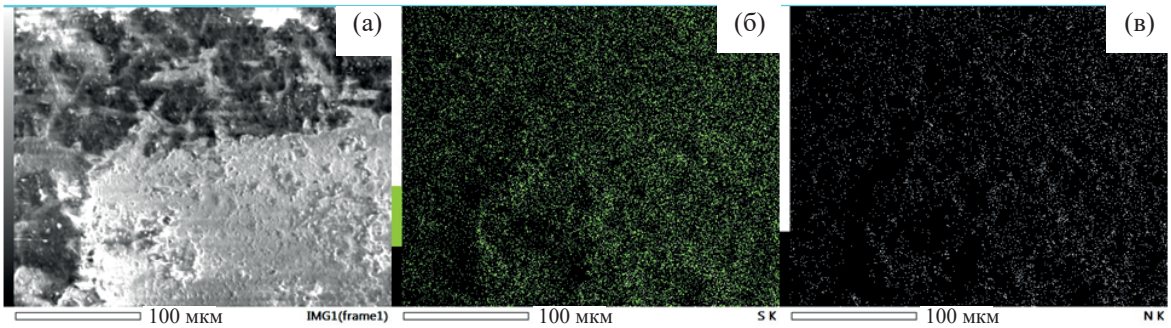


Рис. 6. Микрофотография (а) и распределение серы (б) и азота (в) на поверхности образца катализатора FA2 по данным СЭМ-ЭДА.

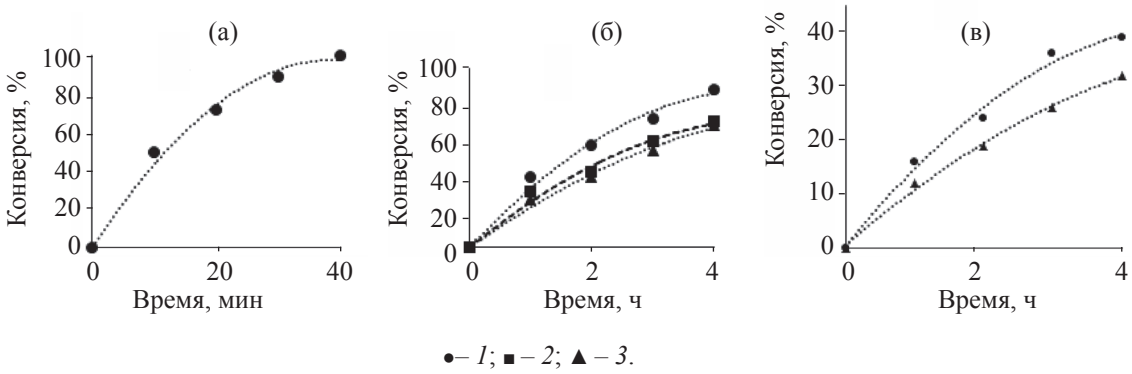


Рис. 7. Конверсия метилфенилсульфида (а), дибензотиофена (б) и тиофена (в) от времени на катализаторах: (*1*) SA1, (*2*) FA1, (*3*) AA1. Условия реакции: температура – 60°C, 10 мл раствора субстрат/изооктан + 0.4 мл H_2O_2.

всех трех катализаторах конверсия достигла 100% за 40 мин. Активность катализатора AA1 в окислении тиофена оказалась достаточно низкой, поэтому дальнейшие исследования образцов на основе уксусной кислоты не проводили. Из этих данных следует, что активность катализаторов коррелирует с силой кислот, из которых они были получены.

Для повышения эффективности использования окислителя мы применили известный прием по его дробной загрузке [27–29]. Этот эффект обусловлен тем, что при изменении концентрации порядок реакции разложения пероксида водорода меняется, а порядок по окислителю в целевой реакции остается неизменным. Как следует из анализа данных (рис. 8), это позволило существенно повысить конверсию тиофена и достичь 100%-ного превращения ДБТ на катализаторе SA1.

Данные о влиянии концентрации активной фазы на поверхности на начальную скорость окисления приведены в табл. 2. Видно, что в наибольшей степени это влияние заметно при окислении МФС, в меньшей степени – для ДБТ, а для тиофена изменение количества активной фазы на поверхности почти не влияет на начальную скорость превращения субстрата. При этом его суммарная конверсия за 4 ч растет: так, для катализаторов серии SA она равна 17, 33 и 39 % соответственно.

Такая закономерность связана, видимо, с особенностями диффузии гетероциклических субстратов в слое ионной жидкости на поверхности. По-видимому, при окислении тиофена на первом этапе существенный вклад в степень его удаления вносит адсорбция, поэтому наблюдаемая константа на катализаторах с низкой удельной поверхностью невелика. Похожий эффект мы наблюдали при измерении кислотности полученных образцов методом адсорбции пиридина – в этом случае количество адсорбата непрерывно увеличивалось по

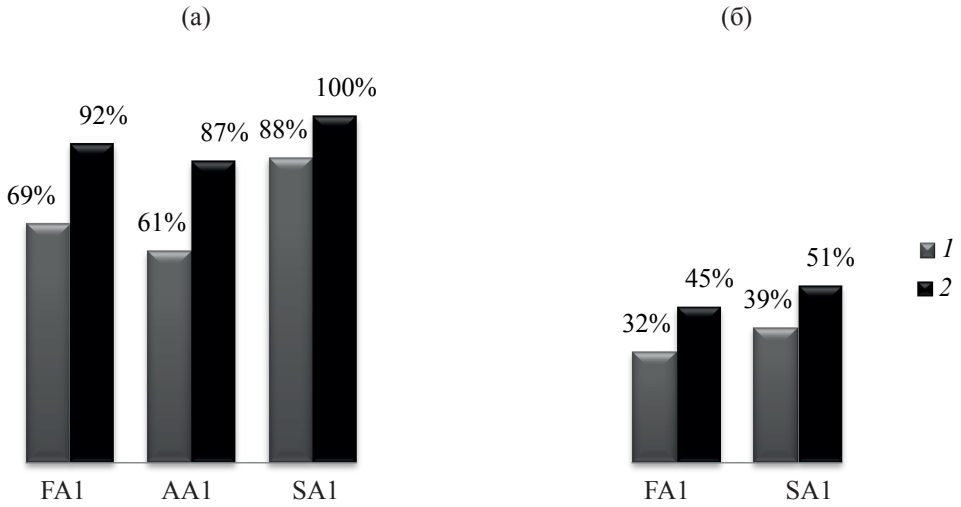


Рис. 8. Влияние однократной (*1*) и дробной (*2*) загрузки H_2O_2 на конверсию дибензотиофена (а) и тиофена (б) на различных катализаторах. Условия реакции: температура – 60°C, 10 мл раствора субстрат/изооктан + 0.4 мл H_2O_2.

мере повышения давления пиридина и равновесие достигалось лишь через 3 ч. В результате удалось достаточно надежно определить бренстедовскую кислотность для образцов серии SA1, SA2, SA3 – она равна 94, 216 и 747 мкм/г соответственно. Для катализаторов на основе органических кислот необходимая предобработка образцов приводила к их разложению, поэтому надежных результатов получить не удалось.

Для катализаторов с высоким содержанием ионных жидкостей проведены исследования стабильности в пяти последовательных циклах окисления МФС и ДБТ. В случае с МФС все три катализатора позволяют получить сто процентную конверсию во всех циклах. Данные по конверсии ДБТ представлены в табл. 3: видно, что все три композиции стабильны в пяти последовательных циклах, однако, наиболее эффективен катализатор SA1.

В табл. 4 приведены данные по использованию катализаторов для десульфуризации дизельной фракции.

Как видно из табл. 4, содержания серы менее 10 ppm, как требуют современные экологические стандарты, удается достичь при дробной загрузке окислителя практически на всех катализаторах, при этом катализаторы серии SA оказались гораздо эффективнее при однократной загрузке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе исследований получена серия катализаторов, представляющих собой производные муравьиной, уксусной и серной кислот и бетаина – 4-(3′-этилимидазолий)бутансульфоната, иммобилизованных на силикагеле. Достоинство таких каталитических систем – отсутствие пере-

Таблица 2. Константы скорости окисления псевдопервого порядка ($ч^{-1}$) для различных катализаторов и субстратов. Условия реакции: температура – 60°C, 10 мл раствора субстрат/изооктан + 0.4 мл H_2O_2

Катализатор	Метилфенилсульфид	Дибензотиофен	Тиофен
FA1	1.80	0.35	0.11
FA2	0.60	0.30	0.13
FA3	0.23	0.22	0.10
SA1	2.30	0.40	0.16
SA2	0.60	0.32	0.17
SA3	0.30	0.24	0.15

Таблица 3. Конверсия ДБТ на катализаторах FA1, AA1 и SA1 в пяти последовательных циклах окисления пероксидом водорода. Условия реакции: температура – 60°C, 10 мл раствора ДБТ/изооктан + 0.4 мл H_2O_2

Катализатор	1 цикл, %	2 цикл, %	3 цикл, %	4 цикл, %	5 цикл, %
FA1	69	71	70	68	66
AA1	61	67	68	68	64
SA1	88	86	87	86	85

Таблица 4. Остаточное содержание серы (ppm) в дизельной фракции после окислительной десульфуризации на разных катализаторах при однократной и дробной загрузке H_2O_2. Условия реакции: 20 мл топлива + 0.1 г катализатора + 0.4 мл H_2O_2, время реакции – 4 ч

Катализатор		Однократная загрузка H_2O_2	Дробная загрузка H_2O_2
FA	1	78	<10
	2	169	24
AA	1	80	<10
SA	1	16	<10
	2	20	<10

ходных металлов, а также нахождение каталитически активных кислотных центров бренстедовской природы в поверхностном слое в связанной форме, что препятствует переходу кислоты в раствор и делает композиции менее коррозионно-активными по сравнению с исходными органическими и минеральной кислотами. Использование производных имидазолия, обладающих, как известно, термической и химической устойчивостью, а также высокая полярность образующихся производных, обеспечивает стабильность полученных композиций в нескольких последовательных циклах каталитических реакций, протекающих в углеводородной среде в присутствии сильного окислителя. Бренстедовские группы в катализаторе и/или адсорбенте повышают его электрофильные характеристики, что особенно важно при взаимодействии с производными серы, обладающих высокой нуклеофильностью: как следствие, степень удаления субстратов коррелирует с силой исходных кислот и количеством активной фазы на поверхности. Гетерогенные композиции, приготовленные на основе выбранных кислот и содержащие 15 и более мас. % органической фазы, позволяют провести десульфуризацию дизельной фракции до остаточного содержания серы менее 10 ppm.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горбунов Владислав Сергеевич, аспирант ORCID https://orcid.org/0000-0003-2808-6494

Брыжин Александр Александрович, аспирант ORCID https://orcid.org/0000-0003-0700-9895

Попов Андрей Геннадьевич старший научный сотрудник, к.х.н. ORCID https://orcid.org/0000-0002-6900-8516

Тарханова Ирина Геннадиевна ведущий научный сотрудник, д.х.н. ORCID https://orcid.org/0000-0002-6347-7346

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7, с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajendran A., Cui T., Fan H., Yang Z., Feng J., Li W.* A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment // J.

Materials Chemistry A. 2020. P. 2246–2285. https://doi.org/10.1039/C9TA12555H

2. *Hossain M., Park H., Choi H.* A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // J. Catalysts. 2019. № 9. P. 229–241. https://doi.org/10.3390/catal9030229
3. *Cimbolakova I., Uher I., Veszelits Laktičová K., Vargová M., Kimáková T., Papajová I.* Heavy metals and the environment. In: ntal Factors Affecting. Human Health, Intech. Open book. P. 1–30. https://doi.org/10.5772/intechopen.86876
4. *Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L, Lamonier C.,* Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content // J. Catalysts. 2018. № 8. P. 344–352. https://doi.org/10.3390/catal8090344
5. *Amarasekara A.S.* Acidic ionic liquids // Chemical reviews. 2016. V. 116. № 10. P. 6133–6183. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev5b00763
6. *Vafaeezadeh M., Alinezhad H.* Brønsted acidic ionic liquids: green catalysts for essential organic reactions // J. Mol. Liq. 2016. № 218. P. 95–105. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.017
7. *Sun W., Zheng W., Cao P., Zhao L.* Probing interfacial behaviors of Brønsted acidic ionic liquids improved isobutane alkylation with C_4 olefin catalyzed by sulfuric acid // J. Chem. Eng. 2019. V. 377. P. 119744. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.130
8. *Senapak W., Saeeng R., Jaratjaroonphong J., Promarak V., Sirion U.* Metal-free selective synthesis of 2-substituted benzimidazoles catalyzed by Brönsted acidic ionic liquid: Convenient access to one-pot synthesis of N-alkylated 1,2-disubstituted benzimidazoles // Tetrahedron. 2019. V. 75. P. 3543–3552. https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.05.014
9. *Arian F., Keshavarz M., Sanaeishoar H., Hasanzadeh N.* Novel sultone based Brønsted acidic ionic liquids with perchlorate counter-anion for one-pot synthesis of 2H-indazolo[2,1-*b*]phthalazine-triones // J. Mol. Struct. 2020. V. 1229. P. 129599. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129599
10. *Khiratkar A.G., Balinge K.R., Patle D.S., Krishnamurthy M., Cheralathan K.K., Bhagat P.R.* Transesterification of castor oil using benzimidazolium based Brønsted acid ionic liquid catalyst // Fuel. 2018. V. 231. P. 458–467. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.127
11. *Hua R., Li Y., Liu W., Zheng J., Wei H., Wang J., Lu X., Kong H., Xu G.,* Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1019. № 1–2. P. 101–109. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.08.048
12. *Zhu X., Liu M., Liu Z., Li Y., Tian S.* Direct and rapid quantitative analysis of alkyldibenzothiophenes in deeply hydrodesulfurized diesel fuel by gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry // Energy & Fuels. 2017. V. 31. № 9. P. 9125–9131. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01289
13. *Zhang B., Jiang Z., Li J., Zhang Y., Lin F., Liu Y., Li C.* Catalytic oxidation of thiophene and its derivatives via dual activation for ultra-deep desulfurization of fuels // J. Catal. 2012. V. 287. P. 5–12. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.003
14. *Chen L., Li F.* Oxidation of thiophene over modified alumina catalyst under mild conditions // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 6. P. 3443–3445. https://doi.org/10.1021/ef1002205
15. *Zhao D., Sun Z., Li F, Liu R., Shan H.* Oxidative desulfurization of thiophene catalyzed by $(C_4H_9)_4NBr_2C_6H_{11}NO$ coordinated ionic liquid // Energy & Fuels. 2008. V. 22. № 5. P. 3065–3069. https://doi.org/10.1021/ef800162w
16. *Nemeth L., Bare S.R., Rathbun W., Gatter M., Low J.* Oxidative desulfurization of sulfur compounds: Oxidation of thiophene and derivatives with hydrogen peroxide using Ti-Beta catalyst // Studies in surface science and catalysis. 2008. V. 174. P. 1017–1020. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80062-6
17. *Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedozorov P.M., Rudnev V.S.* Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization // Surf. and Coatings Technol. 2019. V. 362. P. 132–140. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.101
18. *Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V.* Titanium-supported W-containing PEO layers enriched with Mn or Zn in oxidative desulfurization and the zwitterionic liquid effect // Surf. and Coatings Technol. 2020. V. 393. P. 125746. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125746
19. *Konga L., Lia G., Wang X.* Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using H_2O_2 under mild conditions // Catalysis Letters. 2004. V. 92b. № 3. P. 163–167. https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000014340.08449.d0
20. *Tamura M., Shimizu K.I., Satsuma A.* Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 433. P. 135–145. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008
21. *Langer R., Phys J.* FT-IR investigation of polarizable, strong hydrogen bonds in sulfonic acid-sulfoxide, phosphine oxide, and arsine oxide complexes in the middle and far-infrared region // Chem. 1995. V. 99. P. 12214–12219. https://doi.org/10.1021/j100032a025
22. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ 2012. Т. 6. 54 с.

23. *Karen L. Nash, K. Sully J., Andrew B.H.* Observations on the interpretation and analysis of sulfuric acid hydrate infrared spectra // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 41. P. 9422–9426. https://doi.org/10.1021/jp0114541
24. *Dong S.Y., Li Y., Song L., Zhi J.* Synthesis, characterization and performance of unsaturated long-chain carboxybetain and hydroxy sulfobetain // J. of Surfactants and Detergents. 2013. V. 16. № 4. P. 523–529. https://doi.org/10.1007/s11743-013-1441-9
25. *Cardellini F., Germani R., Cardinali G., Corte L., Roscini L., Spreti N., Tiecco M.* Room tempreture deep eutectic solvents of (1S)-(+)-10-camphorsulfonic acid and sulfobetaines: hydrogen bond-based mixtures with low ionicity and structure-deoendent toxicity // RSC Adv. 2015. V. 5. № 40. P. 31772–31786. https://doi.org/10.1039/C5RA03932K
26. *Пономарева А.М., Равдель А.А.* Краткий справочник физико-химических величин. СПб.: «Иван Федоров», 2003. 127 с.
27. *Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G.* Brønsted acidic SILP-based catalysts with $H_3PMo_{12}O_{40}$ or $H_3PW_{12}O_{40}$ in the oxidative desulfurization of fuels // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 257. P. 117938. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117938
28. *Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Gantman M.G., Yarovaya T.P., Lukiyanchuk I.V., Nedozorov P.M., Rudnev V.S.* Ce-, Zr-containing oxide layers formed by plasma electrolytic oxidation on titanium as catalysts for oxidative desulfurization // Surf. and Coatings Technol. 2019.V. 362. P. 132–140. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.101
29. *Bi Y.L., Zhou M.J., Hu H.Y., Wei C.P., Li W.X., Zhen K.J.* Oxidation of long chain primary alcohols to acids over the quaternary ammonium peroxotungstophosphate catalyst system // React. Kinet. Catal. Lett. 2001. V. 72. P. 73–82. https://doi.org/10.1023/A:1010532514454

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 869–874

УДК 547.313:547.717

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ АЛЛИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ВОЛЬФРАМОВЫХ ОКСОПЕРОКСОГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ P(V), As(V), Si(IV) В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

© 2021 г. Л. П. Паничева[1], Г. П. Метелёва[1,*], О. В. Агейкина[2,], С. А. Паничев[1]**

[1] *Тюменский государственный университет, Тюмень, 625003 Россия*
[2] *Тюменский индустриальный университет, Тюмень, 625000 Россия*
[*]*E-mail: gpmeteleva@inbox.ru*
[**]*E-mail: berlinao@yandex.ru*

Поступила в редакцию 11 июня 2021 г.
После доработки 2 июля 2021 г.
Принята к публикации 10 сентября 2021 г.

Изучена зависимость природы неметаллов в составе оксопероксогетерополисоединений вольфрама в реакции эпоксидирования аллилхлорида и показано, что эффективность каталитической системы в процессе эпоксидирования увеличивается в ряду: Si(IV) < As(V) < P(V). Впервые для смеси вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P и As, P и Si установлено наличие синергизма действия при эпоксидировании аллилхлорида. Показано, что наибольшую каталитическую активность проявляют смеси катализаторов состава (70% P + 30% Si) и (75% P + 25% As). Предложен механизм синергетического действия.

Ключевые слова: эпоксидирование, межфазный катализ, синергизм

DOI: 10.31857/S0028242121060125

Стратегическим сырьем нефтехимического синтеза служит эпихлоргидрин (ЭХГ), необходимый в производстве эпоксидных смол, лаков, клеев, глицерина, синтетических волокон, ионообменных смол, поверхностно-активных веществ, каучуков и др. [1, 2].

Широко используемый «хлоргидринный» метод получения эпихлоргидрина [3, 4] характеризуется сравнительно низким коэффициентом использования хлора и сопровождается значительным количеством загрязненных сточных вод, очистка которых трудоемка и требует больших затрат.

Целесообразность решения обсуждаемых проблем путем эпоксидирования непредельных соединений пероксидом водорода в условиях межфазного катализа (МФК) показана в работах [5–9]. Такой метод выгодно отличается от эпоксидирования с применением надкислот, поскольку обеспечивает более высокие скорости реакции, позволяет вести процесс при более низких температурах и давлениях с использованием водорастворимых катализаторов и разбавленного раствора пероксида водорода – дешевого и экологически чистого окислителя. Осуществление реакции в условиях МФК позволяет отказаться от дорогих апротонных растворителей, повысить выход целевых соединений, при практически полном отсутствии побочных продуктов, а в некоторых случаях осуществить реакции, которые вообще не идут в других условиях.

В настоящее время механизм МФК для реакций эпоксидирования пероксидом водорода в двухфазных водно-органических системах однозначно не установлен. В рамках данной работы проводилось сравнительное исследование каталитической активности вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P(V), As(V) и Si(IV) в реакции эпоксидирования аллилхлорида в условиях межфазного катализа.

Цель настоящего исследования – дальнейшее развитие модельных представлений о механизме

Таблица 1. Активность вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений, а также их смесей при эпоксидировании аллилхлорида в двухфазных системах[a]

№	Состав исходной смеси	Выход эпихлоргидрина, мол. %	k_S
1	100% P	8.2	–
2	75% P + 25% As	11.9	1.5
3	100% As	7.8	–
4	70% P + 30% Si	14.7	2.4
5	100% Si	1.4	–

[a] $V_{вф}$ = 4 мл, $V_{оф}$ = 2 мл, соотношение X : W = 1 : 4 (где X = P, As, Si), ($C(Na_2WO_4)_{вф}$) = 0.075 M, ($C(H_2O_2)_{вф}$) = 4.0 M, ($C(C_3H_5Cl)_{оф}$) = 6.13 M, (C(ЦПБ)$_{оф}$) = 0.056 M, T = 50°C, ω = 1200 об/мин, pH = 1, τ = 1 ч; k_S – коэффициент синергетности действия смешанных катализаторов.

каталитического действия оксопероксогетерополисоединений для повышения эффективности и селективности процессов синтеза эпоксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции эпоксидирования аллилхлорида пероксидом водорода проводили в двухфазных водно-органических системах. Водную фазу формировали смешиванием водных растворов H_2O_2, Na_2WO_4, H_3PO_4 или Na_2HAsO_4, или Na_2SiO_3, а также смесей H_3PO_4 и Na_2SiO_3, H_3PO_4 и Na_2HAsO_4 в различных мольных соотношениях. Полученные растворы подкисляли до определенного значения pH добавками 30%-ных растворов H_2SO_4. Органическую фазу получали растворением субстрата (аллилхлорида) и межфазного переносчика Q^+X^- – цетилпиридиний бромида (ЦПБ) в 1,2-дихлорэтане. Соотношение объемов $V_{вф} : V_{оф} = 2 : 1$, где индексы «вф» и «оф» относятся к водной и органической фазам, соответственно.

Эпоксидирование аллилхлорида проводили в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном магнитной мешалкой (ω = 1200 об/мин) и обратным холодильником.

Базовые условия реакции эпоксидирования аллилхлорида: $V_{оф}$ = 2 мл, $V_{вф}$ = 4 мл, $C(H_2O_2)_{вф}$ = 2.0 M, $C(Na_2WO_4)_{вф}$ = 0.075 M, $C(H_3PO_4)_{вф}$ = 0.019 M, $C(C_3H_5Cl)_{оф}$ = 6.13 M, C(ЦПБ)$_{оф}$ = 0.056 M, T = 323 K, ω = 1200 об/мин, pH =1, τ = 60 мин. В различных экспериментах производили полную или частичную эквивалентную замену H_3PO_4 на Na_2SiO_3 или Na_2HAsO_4, из которых в кислой среде генерировались соответствующие кислоты (H_2SiO_3 или H_3AsO_4).

Анализ продуктов реакции эпоксидирования аллилхлорида осуществляли методом ГЖХ на газовом хроматографе «Кристалл 2000М». Для хроматографического анализа использовали колонку марки HP-5M (длина 30 м, диаметр 0.25 мм и слой сорбента 0.25 нм); сорбент–фаза SE-54 [фенил (5%) винил (1%) метилсиликоновый эластомер] с пределами рабочей температуры от 100 до 300°C. Детектор – ПИД-1; газ-носитель – аргон, скорость газа-носителя 21 мл/мин. $T_{исп}$ = 523 K, $T_{дет}$ = 523 K, $T_{кол}$ = 323 K; внутренний стандарт – тридекан [9].

При эпоксидировании аллилхлорида даже в очень кислых средах (pH 0.75–1.25) в течение первого часа реакции основным продуктом реакции являлся эпоксид, выход диола не превышал 5% от суммарного выхода продуктов реакции [10]. Поэтому для оценки каталитической активности систем в данной работе использовали выход эпоксида в расчете на прореагировавший субстрат за 1 ч реакции.

Результаты исследований получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Рациональное природопользование и физико-химические исследования» Тюменского государственного университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлена каталитическая активность вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P(V), As(V), Si(IV), а также их смесей в реакции эпоксидирования аллилхлорида в условиях МФК. Согласно данным табл. 1, активность вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений P(V), As(V), Si(IV) в данной реакции увеличивается в ряду:

100% Si < 100% As < 100% P.

Коэффициент синергетности действия смешанных катализаторов численно равен отношению выхода продукта реакции в присутствии смеси катализаторов h_3 к сумме выходов продукта в присутствии индивидуальных катализаторов h_1 и h_2 с учетом их доли (α_1 и α_2) в смеси [10, 11]:

$$k_S = \frac{h_3}{\alpha_1 h_1 + \alpha_2 h_2},$$

где k_S – значение коэффициента, используемого для количественной оценки эффекта синергизма (неаддитивности) [11]. Если $k_S > 1$, имеет место синергизм, если $k_S < 1$ – антагонизм, а если $k_S = 1$ – аддитивность действия.

В данной работе в качестве фосфорно-вольфрамового оксопероксокомплекса был использован комплекс Вентурелло (PW_4) [12–14], который формируется *in situ* при взаимодействии вольфрамата натрия, ортофосфорной кислоты и пероксида водорода. Авторы отмечают, что $[PO_4\{W(O)(O_2)_2\}_4]^{3-}$ является активным катализатором для реакций эпоксидирования олефинов в условиях МФК с солями, содержащими большие липофильные четвертичные аммониевые катионы. Димерная часть комплекса $[W_2(O)_2(\mu\text{-}O_2)_2(O_2)_2]$ имеет две различные пары пероксолигандов и является уникальным блоком, входящим в составаниона $[PW_4O_{24}]^{3-}$. Общая структура комплекса сохраняется как в водных, так и в органических растворителях, что подтверждается колебательными спектрами (ИК и КР) и спектрами ЯМР [15, 16].

Электроотрицательность атомов увеличивается в ряду Si, As, P (1.9; 2.0; 2.1), соответственно [17]. Вероятно, присутствие более электроотрицательного элемента в составе оксопероксогетерополисоединения способствует повышению электрофильности тридентантного η^2,η^1-кислорода в мостиковых $\mu\text{-}O_2$-группах и, соответственно, увеличению его реакционной способности при взаимодействии с нуклеофильным субстратом. В этом же ряду при образовании оксопероксогетерополианионов эффективность собирающих лигандов SiO_3^{2-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-} в большей степени зависит от кислотности среды (с учетом констант диссоциации соответствующих кислот). При заданном значении pH и прочих равных условиях концентрация образующихся *in situ* оксопероксогетерополианионов будет увеличиваться в ряду:

$$[PW_4O_{24}]^{3-} < [AsW_4O_{24}]^{3-} << [SiW_4O_{24}]^{4-}.$$

Особый интерес представляет и то, что для смесей наблюдается синергизм действия, когда их активность превышает активность наиболее активного компонента (табл. 1):

(70% P +30% Si) > (75% P + 25% As) > 100% P(V) >> >>100% As(V) > 100% Si(IV).

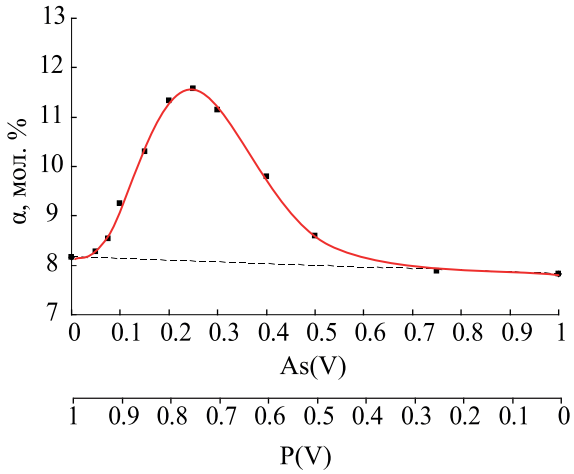


Рис. 1. Зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения P(V):As(V). $V_{вф}$ = 4 мл; $C(Na_2WO_4)_{вф}$ = 0.075 М; $(C(H_3PO_4) + C(H_3AsO_4))_{вф}$ = 0.019 М; $C(H_2O_2)_{вф}$ = 4.0 М; pH = 1; $V_{оф}$ = 2 мл; $C(C_3H_5Cl)_{оф}$ = 6.13 М; C(ЦПБ)$_{оф}$ = 0.056 М; T = 50 °C; τ = 1 ч; ω = 1200 об/мин.

На рис. 1 представлена зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения H_3PO_4 и H_3AsO_4 (образующейся *in situ* из Na_2HAsO_4 в кислой среде), т.е. от соотношения P : As.

Как видно из рис. 1, при эпоксидировании аллилхлорида активность оксопероксокомплексов $Q_3[PO_4\{W(O)(O_2)_2\}_4]$ и $Q_3[AsO_4\{W(O)(O_2)_2\}_4]$ практически одинакова. Однако, при частичной замене фосфора на мышьяк в каталитической системе наблюдается эффект синергизма. Максимальный выход эпихлоргидрина (pH = 1) соответствует системе (75% P + 25% As) (рис. 1), k_S = 1.5 (табл. 1).

На рис. 2 представлены зависимости выхода эпихлоргидрина от pH водной фазы в системах, содержащих 100% P (кривая *1*) и (75% P + 25% As) (кривая *2*). Оптимальное значение кислотности для обеих систем соответствует pH = 1.

На рис. 3 приведена зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения H_3PO_4 и H_2SiO_3 (образующейся *in situ* из Na_2SiO_3 в кислой среде), т.е. от соотношения P : Si. Как видно из рис. 3, полная замена P(V)на Si(IV) в каталитической системе приводит к потере активности катализатора. Однако при совместном присутствии P и Si наблюдается эффект синергизма. Наибольший выход эпихлоргидрина (pH =1) соответствует системе(70% P + 30% Si) (рис. 3), k_S = 2.4 (табл. 1). Максимальные

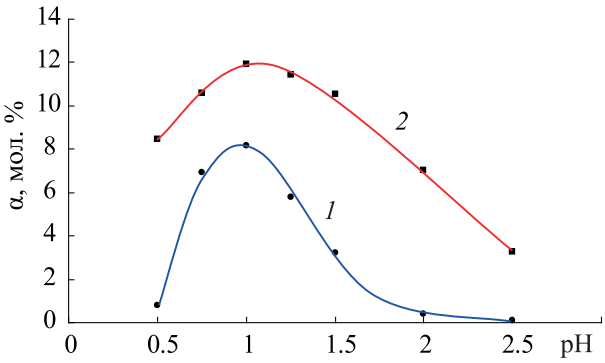


Рис. 2. Зависимость выхода эпихлоргидрина от pH водной фазы в системах с различным соотношением P(V):As(V): *1* – 100% P; *2* – (75% P + 25% As). $V_{вф}$ = 4 мл; $C(Na_2WO_4)_{вф}$ = 0.075 M; $C(H_3PO_4) + C(H_3AsO_4))_{вф}$ = 0.019 M; $C(H_2O_2)_{вф}$ = 4.0 M; $V_{оф}$ = 2 мл; $C(C_3H_5Cl)_{оф}$ = 6.13 M; C(ЦПБ)$_{оф}$ = 0.056 M; T = 50 °C; τ = 1 ч; ω = 1200 об/мин.

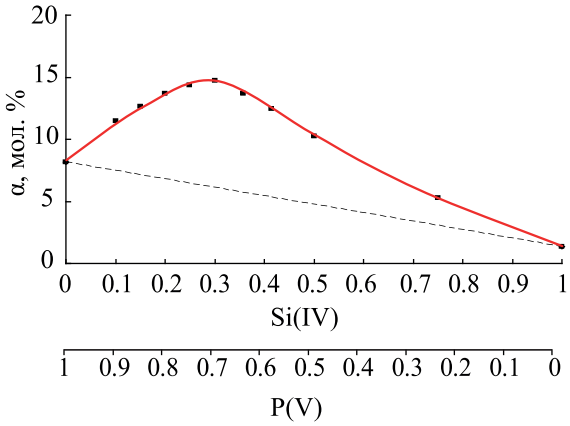


Рис. 3. Зависимость выхода эпихлоргидрина от соотношения P(V) : Si(IV) в составе каталитической системы. $V_{вф}$ = 4 мл, $C(Na_2WO_4)_{вф}$ = 0.075 M, $(C(H_3PO_4) + C(H_3SiO_3))_{вф}$ = 0.019 M, $C(H_2O_2)_{вф}$ = 4.0 M, $V_{оф}$ = 2 мл, $C(C_3H_5Cl)_{оф}$ = 6.13 M, C(ЦПБ)$_{оф}$ = 0.056 M, T = 50°C, ω = 1200 об/мин, pH = 1, τ = 1 ч.

выходы эпоксида при варьировании pH водной фазы в системах, содержащих 100% P (кривая *1*) и (70% P + 30% Si) (кривая *2*), достигаются в области pH = 1 (рис. 4).

Таким образом, при эпоксидировании аллилхлорида пероксидом водорода в присутствии вольфрамовых оксопероксогетерополисоединений наибольшее значение k_S и выхода эпихлоргидрина наблюдаются для смесей (70% P + 30% Si) и (75% P + 25% As) при оптимальном значении pH = 1.

Рассмотрим предполагаемый механизм синергетического действия на примере каталитической системы, состоящей из смеси двух оксопероксогетерополисоединений $Q_3[PW_4O_{24}]$ и $Q_3[AsW_4O_{24}]$.

Образование соответствующих оксопероксогетерополианионов можно представить следующими уравнениями [10]:

$$H_3PO_4 + 4HWO_6^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_1} [PW_4O_{24}]^{3-} + 4H_2O,$$

$$H_3AsO_4 + 4HWO_6^- + H^+ \xrightleftharpoons{K_1'} [AsW_4O_{24}]^{3-} + 4H_2O.$$

Обозначим димерный блок в $Q_3[PW_4O_{24}]$ – $P[A^*A^*]$, димерный блок в $Q_3[AsW_4O_{24}]$ – $As[A^*A^*]$, где (*) – наличие μ-O_2-группы, которая после взаимодействия с субстратом превращается в оксогруппу.

Реакции взаимодействия димерных блоков с субстратом и их последовательного реокисления пероксидом водорода (при условии, что в димерном блоке реагирует только одна μ-O_2-группа) можно представить следующими уравнениями:

$$P[A^*A^*] + {>}C{=}C{<} \rightarrow P[AA^*] + {>}\underset{\diagdown\ \ \diagup}{\underset{O}{C{-}C}}{<},$$

$$P[AA^*] + H_2O_2 \rightarrow P[A^*A^*] + H_2O,$$

$$As[A^*A^*] + {>}C{=}C{<} \rightarrow As[AA^*] + {>}\underset{\diagdown\ \ \diagup}{\underset{O}{C{-}C}}{<},$$

$$As[AA^*] + H_2O_2 \rightarrow As[A^*A^*] + H_2O.$$

Как уже отмечалось, оксопероксогетерополисоединение $Q_3[PW_4O_{24}]$ является более активным катализатором эпоксидирования, чем $Q_3[AsW_4O_{24}]$ (табл. 1). Наиболее вероятно, что блок $P[A^*A^*]$ лучше взаимодействует с субстратом, чем блок $As[A^*A^*]$, но образуется *in situ* в меньших количествах.

Синергизм действия смеси оксопероксогетерополисоединений P и As может быть обусловлен появлением дополнительного каталитического цикла (см. схему).

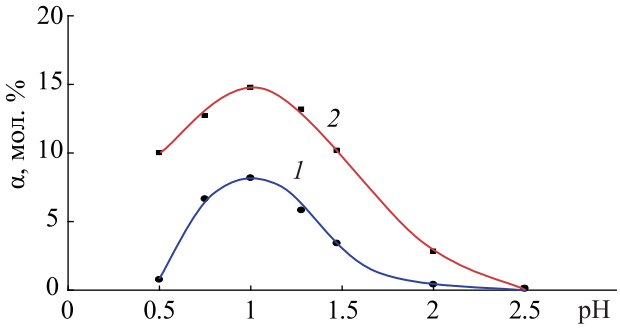


Рис. 4. Зависимость выхода эпихлоргидрина от pH водной фазы в системах с различным соотношением P(V) : Si(IV): *1* – 100% P; *2* – (70% P + 30% Si). $V_{вф}$ = 4 мл; $C(Na_2WO_4)_{вф}$ = 0.075 M; $(C(H_3PO_4) + C(H_3SiO_3))_{вф}$ = 0.019 M; $C(H_2O_2)_{вф}$ = 4.0 M; $V_{оф}$ = 2 мл; $C(C_3H_5Cl)_{оф}$ = 6.13 M; C(ЦПБ)$_{оф}$ = 0.056 M; T = 50 °C; τ = 1 ч; ω = 1200 об/мин.

Обмен монопероксовольфрамовых центров (A) на диперoксовольфрамовые центры (A^*) (уравнение (2), схема) может осуществляться по диссоциативному механизму. При этом эффективность стадии эпоксидирования обеспечивается за счет взаимодействия субстрата с блоками $P[A^*A^*]$, а эффективность обмена будет определяться тем, что менее реакционноспособные блоки $As[A^*A^*]$ образуются в системе в большем количестве.

Для системы P–As максимальная активность соответствует 25%-ному содержанию мышьяка (рис. 1), а для системы P–Si – 30%-ному содержанию кремния (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, механизм синергетического действия оксопероксогетерополисоединений W и неметаллов (P, As, Si) в реакциях эпоксидирования непредельных соединений может быть обусловлен появлением дополнительных каталитических циклов, в которых за счет диссоциативного обмена оксопероксометаллоцентрами реализуется возможность взаимодействия с субстратом всех потенциально активных μ-пероксогрупп в составе наиболее активного катализатора $Q_3[PO_4\{W(O)(\mu\text{-}O_2)(O_2)\}_4]$, а менее активный катализатор обеспечивает стадию реокисления.

$$P[A^*A^*] + >C{=}C< \rightarrow P[AA^*] + >\underset{\diagdown\ \diagup}{C{-}C}<, \qquad (1)$$

$$P[AA^*] + As[A^*A^*] \rightleftarrows P[A^*A^*] + As[AA^*], \qquad (2)$$

$$As[AA^*] + H_2O_2 \rightarrow As[A^*A^*] + H_2O. \qquad (3)$$

Схема. Предполагаемый механизм синергетического действия для смеси $Q_3[PW_4O_{24}]$ и $Q_3[AsW_4O_{24}]$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Паничева Лариса Петровна, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4977-3587

Метелёва Галина Петровна, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7690-0609

Агейкина Оксана Владимировна, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4083-212X

Паничев Сергей Александрович, д.п.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4386-2447

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зейналов С.Б., Кязимова Т.И., Шарифова С.К.* Эпихлоргидрин. Баку: Изд-во “Элм”, 2000. 188 с.
2. *Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Ходжаев Г.Ж.* Синтез и свойства новых неионогенных поверхностно-активных веществ на основе эпихлоргидрина, нафтеновых спиртов и ортофосфорной кислоты // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 222–226. https://doi.org/10.1134/S0028242119020047 [*Budagova R.N., Zeinalov S.B., Khodzhaev G.K.* The synthesis and properties of new nonionic surfactants based on epichlorohydrin, naphthenic alcohols, and orthophosphoric acid // Petroleum Chemistry. 2019, V. 59. № 2. P. 228–232. https://doi.org/10.1134/S096554411902004X]
3. *Овчарова А.В.* Разработка технологии получения эпихлоргидрина. Автореферат дисс. канд. хим. Наук. Специальность «Технология органических веществ». РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2012. 17 с.
4. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Альянс, 2016. 592 с.
5. *Ma W., Chen C., Kong K., Dong Q., Li K., Yuan M., Li D., Hou Z.* Peroxotantalate-based ionic liquid catalyzed epoxidation of allylic alcohols with hydrogen

peroxide // Chemistry - A European J. 2017. V. 23. № 30. P. 7287–7296. https://doi.org/10.1002/chem.201605661

6. *Shen Y., Jiang P., Wai P.T., Gu Q., Zhang W.* Recent progress in application of molybdenum-based catalysts for epoxidation of alkenes // Catalysts. 2019. V. 9. № 1. P. 31–57. https://doi.org/10.3390/catal9010031
7. *Amini M., Haghdoost M.M., Bagherzadeh M.* Monomeric and dimeric oxido–peroxido tungsten(VI) complexes in catalytic and stoichiometric epoxidation // Coordination Chemistry Reviews. 2014. V. 268. P. 83–100. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.035
8. *Караханов Э.А., Максимов А.Л., Рунова Е.А., Таланова М.Ю., Филиппова Т.Ю., Глотов А.П.* Использование ионных жидкостей в эпоксидировании циклогексена пероксидом водорода // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 2. С. 126–132. https://doi.org/10.7868/S0028242113020147 [*Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Runova E.A., Talanova M.Yu., Filippova T.Yu., Glotov A.P.* Use of ionic liquids in cyclohexene epoxidation with hydrogen peroxide // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 2. P. 110–116. https://doi.org/10.1134/S096554411302014X]
9. *Паничева Л.П., Метелёва Г.П., Агейкина О.В., Паничев С.А.* Межфазный перенос органического субстрата в реакции эпоксидирования аллилхлорида в двухфазных водно-органических системах // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 5. С. 597–601. https://doi.org/10.1134/5002824211850143 [*Panicheva L.P., Meteleva G.P., Ageykina O.V., Panichev S.A.* Phase transfer of the organic substrate in the epoxidation reaction of allyl chloride in two-phase aqueous-organic systems // Petrol. Chemistry. 2018, V. 58. № 10. P. 884–888. https://doi.org/10.1134/50965544118100146]
10. *Берлина О.В.* Эпоксидирование непредельных соединений пероксидом водорода в присутствии оксопероксогетерополисоединений переходных металлов (W, Mo, V) и неметаллов (P, As, Si) в условиях межфазного катализа. Дисс. …канд. хим. наук. Специальность «Органическая химия». Тюменский государственный университет. Тюмень, 2007. 135 с. (режим доступа: https://dlib.rsl.ru).
11. *Сировский Ф.С., Молчанов В.Н., Панова Н.В.* Ингибирование и синергизм в межфазном катализе // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 4. С. 714–735. [*Sirovskii F.S., Mochalov V.N., Panova M.V.* Inhibition and synergism in phase transfer catalysis // Russan Chem. Rev. 1991. V. 60. № 4. P. 345–357. https://doi.org/10.1070/RC1991v060n04ABEH001081]
12. *Venturello C., D'Aloisio R., Bart J.C.R., Ricci M.* A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate$^{(3-)}$ // J. Mol. Catal. 1985. V. 32. P. 107–110.
13. *Fantucci P., Lolli S., Venturello C.* Ab initio MO-LCAO investigation of the structure and reactivity towards alkenes of model tungsten(VI) peroxocomplexes derived from the tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate (3^-) complex, $\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$ // J. Catal. 1997. V. 169. P. 228–239.
14. *Evtushok V.Yu., Ivanchikova I.D., Podyacheva O.Yu., Stonkus O.A., Suboch A.N., Chesalov Yu.A., Zalomaeva O.V., Kholdeeva O.A.* Carbon nanotubes modified by venturello complex as highly efficient catalysts for alkene and thioethers oxidation with hydrogen peroxide // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 147–149. https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00858
15. *Salles L., Aubry C., Thouvenot R., Rober F., Doremieux-Morin C., Chottard G., Ledon H., Jeannin Y., Brégeault J.M.* ^{31}P and ^{183}W NMR spectroscopic evidence for novel peroxo species in the "$H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot yH_2O/H_2O_2$" system. Synthesis and X-ray of tetrabutylammonium (μ-hydrogen phosphate)bis(μ-peroxo)bis(oxoperoxotungstate)(2–): A catalyst of olefin epoxidation in a biphase medium // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 871–878.
16. *Dengel A.C., Griffith W.P., Parkin B.C.* Studies on polyoxo- and polyperoxometalates. Part 1. Tetrameric heteropolyperoxotungstates and heteropolyperoxomolybdates // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1995. P. 1833–1837.
17. *Рабинович В.А., Хавин В.А.* Краткий химический справочник Л.: Химия, 1991. 432 с.

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 875–889

УДК 665.76

ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ К ОКИСЛЕНИЮ БАЗОВОГО МАСЛА НА ОСНОВЕ АЗОФЕНОЛЬНЫХ ДОБАВОК: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2021 г. Ashraf M. Ashmawy[1,*], Maher I. Nessim[2], W. I. El-Dougdoug[3], Sayed K. Attia[2], M. H. Arief[3], and M. H. Zidane[2]

[1] *Chemistry Department, Faculty of Science, Al-Azhar University, Nasr City, 11884 Egypt*
[2] *Evaluations and Analysis Department, Egyptian Petroleum Research Institute, Nasr City, 11727 Egypt*
[3] *Chemistry Department, Faculty of Science, Benha University, Benha, 13518 Egypt*
[*]*E-mail: ashraf_ashmawy2002@azhar.edu.eg; ashraf_ashmawy2002@yahoo.com*

Поступила в редакцию 27 июня 2020 г.
После доработки 18 мая 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Для повышения стойкости к окислению базового масла в качестве добавок были использованы новые азофенольные соединения. Были получены два различных соединения азофенола: 2-(*трет*-бутил)-4-(*п*-толилдиазенил) фенол (**1a**) и 4-((4-бромфенил)диазенил)-2-(*трет*-бутил)фенол (**1b**), свойства которых были изучены с использованием элементного анализа, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, ядерного магнитного резонанса ядра атома водорода ^{1}H и масс-спектроскопии. Чтобы оценить их пригодность для использования в качестве противоокислительных добавок к базовому маслу, исследовали изменение общего кислотного числа (TAN) и вязкости. Результаты показали, что значения TAN и вязкости после добавления азофенольных соединений уменьшаются, причем первое соединение (**1a**) является более эффективной противоокислительной добавкой. Квантово-химические расчеты (E_{HOMO}, E_{LUMO} и $\Delta E = (-E_{LUMO} - (-E_{HOMO}))$ показали хорошую совместимость с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: стойкость к окислению, TAN, вязкость, базовое масло, HOMO, LUMO

DOI: 10.31857/S0028242121060137

Ухудшение свойств смазочных масел часто приводит к накоплению нерастворимых отложений, или шлама, а также к повышению вязкости масла. Использование добавок повышает термическую стабильность масел и их стойкость к окислению в диапазоне высоких температур. Чтобы считаться успешной, добавка должна снижать трение и износ деталей, регулировать вязкость, улучшать индекс вязкости, противостоять коррозии и окислению, увеличивать срок службы масла и сводить к минимуму загрязнение. Противоокислительные добавки являются ключевыми, т.к. защищают смазочные материалы от окисления, позволяя маслу соответствовать строгим требованиям к его применению в промышленности [1, 2].

Автомобильные смазочные материалы используются для минимизации износа, повышения коэффициента полезного действия и, следовательно, продления срока службы двигателя [3]. Смазочные масла должны соответствовать особым требованиям для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик. Масло должно иметь оптимальный баланс легких и тяжелых компонентов для обеспечения смазки при высокой температуре, предотвращать образование отложений (нагара и проч.) на движущихся частях и быть беззольным. Кроме того, двигатель обычно испытывает недостаток смазки при замедлении во время работы на высоких оборотах с закрытой дроссельной заслонкой, а в этот момент необходима хорошая защита движущихся частей [4–6].

Смазочные масла содержат множество добавок, которые различаются по количеству и качеству в зависимости от их назначения [7]. Смазочные добавки входят в состав базовой смазочной жидкости, дополняя ее природные свойства и улучшая эксплуатационные характеристики. Эти добавки не должны ухудшать свойства друг друга и базового масла. Большое количество исследований проводится с различными добавками к смазочным маслам [5]. Сильное окисление масла при высоких температурах считается основной причиной отложений и добавление соответствующих противоокислительных добавок может уменьшить это явление. Кроме того, добавки могут уменьшить коррозию некоторых типов чувствительных материалов подшипников. В качестве противоокислительных добавок применяли соединения различных классов, такие как фенолы, амины и азосоединения [8]. Sezgin, Barış и др. использовали в качестве противоокислительных добавок два азосоединения, а именно 2-(3-пиридилазо)-3,5-дигидроксибензойную кислоту PAB и 4-(3-пиридилазо)резорцин PAR и исследовали их как влабораторных условиях, так и методом компьютерного моделирования. Они определили, что молекула PAB проявляет более высокую противоокислительную активность, чем молекула PAR [9]. Производные азофенолов были получены в 2-*втор*-бутилфеноле в наших предыдущих работах. Поэтому в данном исследовании мы изучали влияние изменения алкильной цепи [10].

Были синтезированы два различных азофенольных соединения: 2-(*трет*-бутил)-4-(*n*-толилдиазенил)фенол (**1a**) и 4-((4-бромфенил)диазенил)-2-(*трет*-бутил) фенол (**1b**) в качестве добавок. Были определены свойства соединений и проанализированы их эксплуатационные характеристики как добавок к смазочным (базовым) маслам. Кроме того, были выполнены квантово-химические расчеты для изучения молекулярной структуры и механизмов реакции. Экспериментальные и теоретические результаты были подвергнуты оценке для определения корреляции химических неопределенностей, эффективности замедления окисления и молекулярных свойств [11]. Было обнаружено, что геометрия ингибиторов находится в их основном состоянии, кроме того, природа их молекулярных орбиталей – HOMO (высшая занятая молекулярная орбиталь) и LUMO (низшая незанятая молекулярная орбиталь) – участвует в формировании активных свойств ингибиторов окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Синтез двух азофенольных соединений проходил в две стадии (схема 1). Диазотирование проводили растворением 4-метиланилина (0.05 моль, Sigma Aldrich) или 4-броманилина (0.05 моль, Sigma Aldrich), обозначенных как (a) и (b), соответственно, в соляной кислоте (0.06 моль, Merck), разбавленной в 20 мл дистиллированной воды. Смесь охлаждали в ледяной бане до 0°C с последующим добавлением нитрита натрия ($NaNO_2$, 0.05 моль, Merck) в 10 мл дистиллированной воды по каплям при перемешивании, поддерживая температуру в диапазоне 0–5°C. Полученную смесь перемешивали при 0°C в течение 30 мин. Вторую стадию – связывание, проводили путем добавления раствора гидроксида натрия (0.05 моль, Merck) в 10 мл дистиллированной воды к 2-*трет*-бутилфенолу (0.05 моль, Sigma Aldrich) с образованием феноксидного соединения **1**. Раствор феноксида охлаждали примерно до 0–5°C и добавляли к соответствующим соединениям диазония. После этого реакционную смесь подкисляли с образованием соединений (**1a** и **1b**, схема 1). Все стадии реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (TLC). По окончании реакции продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали в этаноле. Выходы для **1a** и **1b** составили 82 и 90% с температурой плавления 110–113 и 142–144°C, соответственно [12].

Фракция базового масла, использованная в исследовании, была получена от Египетской нефтяной компании (Egyptian Petroleum Company). Все химически чистые реактивы и растворители использовались в том виде, в котором были приобретены, без дополнительной очистки.

Характеризация добавок к маслам. Физико-химические свойства базового масла определяли в соответствии с методами ASTM.

Химические структуры добавок были выявлены с помощью методов элементного анализа, ИК-Фурье-спектроскопии (FT-IR), ЯМР ядра атома водорода ^{1}H (^{1}H-NMR) и масс-спектроскопии. Элементный микроанализ проводили с использованием элементного анализа CHNS-932 (LECO)

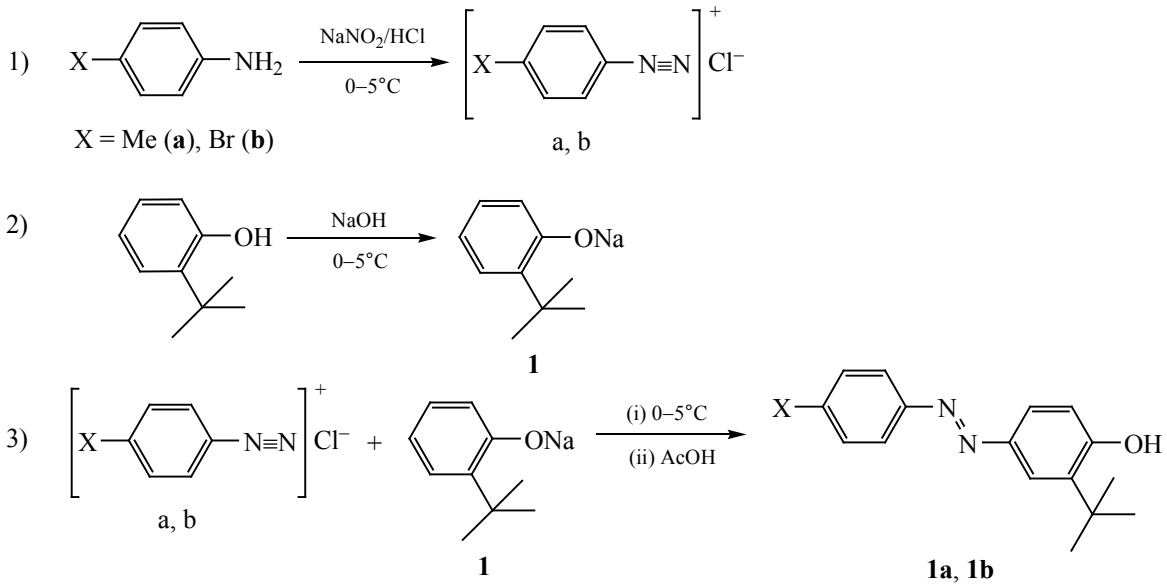


Схема 1. Получение замещенного фенилазофенола.

Vario (Микроаналитический центр, Каирский университет). Спектры поглощения FT-IR регистрировали с использованием спектрофотометра Perkin-Elmer FT-IR, тип 1650, модель Vector 22. ^{1}H NMR проводили с использованием Varian 300 МГц с тетраметилсиланом (TMS) в качестве внутреннего эталонного соединения (Каирский университет). Масс-спектроскопию выполняли с использованием устройства прямого ввода (D1-50) масс-спектрометра SHIMADZU GC/MS-QP5050A (Региональный центр микологии, университет Аль-Азхар).

Исследование стойкости к окислению противоокислительных добавок в базовом масле были проведены с помощью дополнительных измерений. Анализ на стойкость к окислению в условиях высоких температур проводили в соответствии со стандартным методом испытаний ASTM D-973. Общее кислотное число определяли с использованием метода потенциометрического титрования (ASTM D-664). Вязкость определяли с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра (ASTM D-445-IP 71).

Квантово-химические расчеты для синтезированных соединений (**1a** и **1b**) были выполнены по программе Materials Studio 6.0 (MS 8.0) компании Accelrys, Inc. Для выполнения вычислений методом DFT (дискретное преобразование Фурье) с использованием обменно-корреляционного функционала Perdew и Wang LDA и базисного набора DND применяли модуль DMol3. В состав расчетных параметров входили: плотность электронов, дипольный момент, граничные молекулярные орбитали и заряды атомов по схеме Малликена [13–15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение основных свойств

Элементный анализ. Данные, представленные в табл. 1, показывают, что рассчитанные значения содержания основных элементов в молекулах синтезированных азофенолов хорошо согласуются с наблюдаемыми.

FT-IR (ИК-спектроскопия). Данные ИК-спектрокопии в табл. 2 показывают функциональные группы в соединениях **1a** и **1b**.

^{1}H NMR (ЯМР-спектроскопия). Данные анализа, полученные методом ^{1}H NMR (табл. 3), показывают больший химический сдвиг для гидроксильного протона (a), который происходит из-за электроноакцепторного ароматического кольца, снимающего защиту с гидроксильного протона.

Высокая электроотрицательность ароматического кольца вызвана конъюгацией. Каждый из

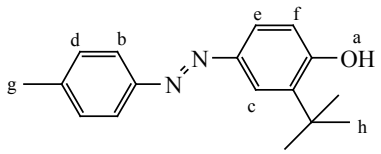
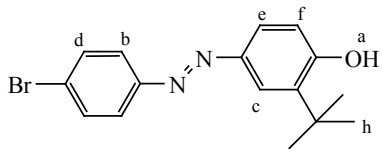
Таблица 1. Химический состав синтезированных азофенолов **1a** и **1b**, мас. %

Химический элемент	C		H		N		Br	
Соединение	расчетн.	эксп.	расчетн.	эксп.	расчетн.	эксп.	расчетн.	эксп.
1a	76.09	75.86	7.5	6.03	10.44	10.21	–	–
1b	57.67	57.9	5.14	5.30	8.41	8.26	23.98	22.45

Таблица 2. Значения, полученные с помощью инфракрасной спектроскопии, для соединений **1a** и **1b**

Соединение	ν, $см^{-1}$				
	OH	CH алифатич.	C=C	N=N	C–Br
1a	3423	2955	1593	1503–1443	–
1b	3422	2947	1590	1482–1442	828

Таблица 3. Данные ^{1}H NMR для полученных соединений **1a** и **1b**[a]

Соединение	 **1a**			 **1b**				
	a (s)	b (d)	c (s)	d (d)	e (d)	f (d)	h (s)	g (s)
1a	9.55	7.34	7.27	7.08	6.92	6.72	2.34	1.47
1b	9.86	7.95	7.76	7.71	7.27	6.79	1.48	–

[a] (s) синглет, (d) дублет.

Таблица 4. Масс-спектроскопия соединений **1a** и **1b**

Соединение	Молекулярная формула	*m/z* эксп.	*m/z* расч.
1a	$C_{17}H_{20}N_2O$	268	268
1b	$C_{16}H_{17}BrN_2O$	332	333

ароматических протонов (b–f) имеет разные химические сдвиги, поскольку кольцо несимметрично. Кроме того, протон d связан с протоном b, поэтому в соединении **1a** протон b является дублетом и имеет значение химического сдвига 7.34 с постоянной связи J = 7.6 Гц; протон d также является дублетом и имеет значение химического сдвига 7.08 с постоянной связи J = 7.6 Гц, а протоны e и f имеют постоянную связи J = 4.5 и 4.2, Гц, соответственно. Аналогично для производной **1b**: значения химического сдвига показаны в таблице, а постоянная связи для протонов b, d, e, f равна 7.6, 7.6, 6.6 и 4.5 Гц, соответственно.

Масс-спектроскопия. В табл. 4 и на рис. 1 и 2 представлены данные масс-спектрометрии соединений **1a** и **1b**. Для интерпретации масс-спектров неизвестных азофенолов важно понимать взаимосвязь между характером фрагментации и структурой молекул азофенолов (схемы 1, 2). Значение молекулярной массы является основной информацией,

Таблица 5. Физико-химические свойства базового масла

Анализ	Результат	Метод анализа
Плотность при 15.5°C, г/л	0.8817	ASTM D-1298
Температура застывания, °C	–6	ASTM D-97
Вязкость при 40°C	52.34	ASTM D-445
Вязкость при 100°C	7.41	ASTM D-445
Индекс вязкости (VI)	92	ASTM D-2270
Общее кислотное число (TAN)	0.067	ASTM D-664
Содержание серы, мас. %	0.34	ASTM D-4294
Цвет	2.5	ASTM D-1500
Содержание золы, мас. %	0.003	ASTM D-482
Анализ масла на коррозию пластинок из меди	1a	ASTM D-130
Температура вспышки, °C	220	ASTM D-92
Анилиновая точка	100.5	ASTM D-611
Молекулярная масса	468.9	–

которая получается в результате интерпретации масс-спектров (табл. 5). Согласно данным табл. 5 и рис. 1 и 2 пики молекулярных ионов соответствуют расчетной молекулярной массе двух соединений.

Оценка противоокислительных добавок к базовому маслу. Способность базового масла противостоять окислению при тепловых нагрузках и в присутствии медного катализатора дает общую

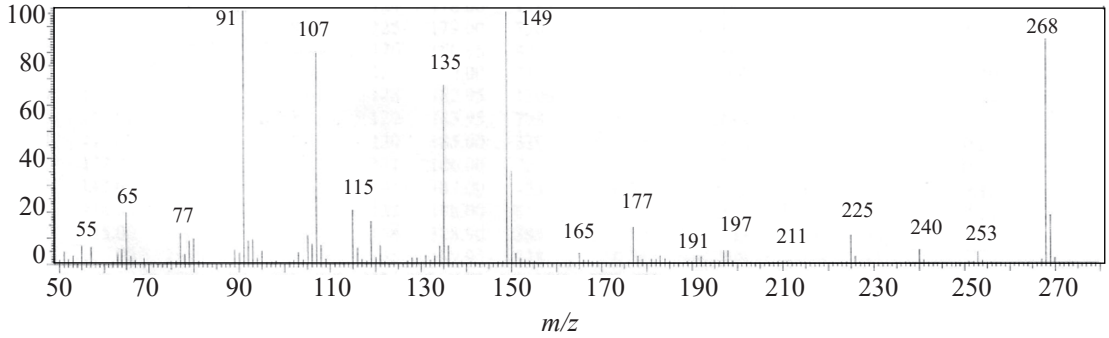


Рис. 1. Масс-спектроскопия полученного соединения (**1a**).

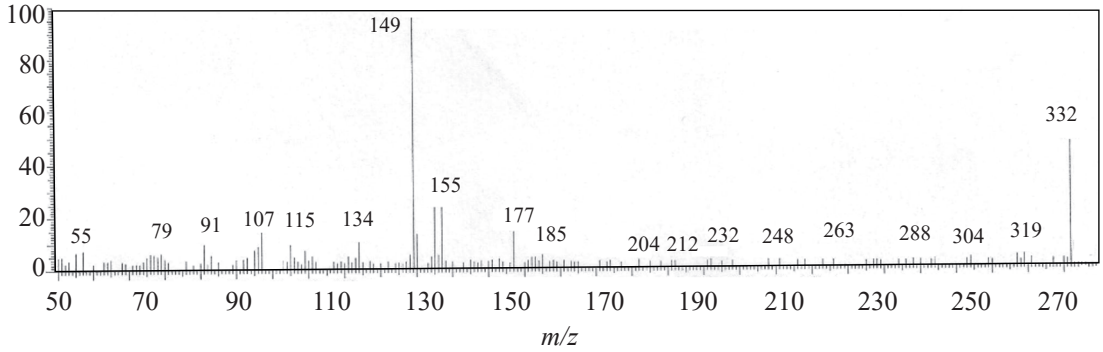


Рис. 2. Масс-спектроскопия полученного соединения (**1b**).

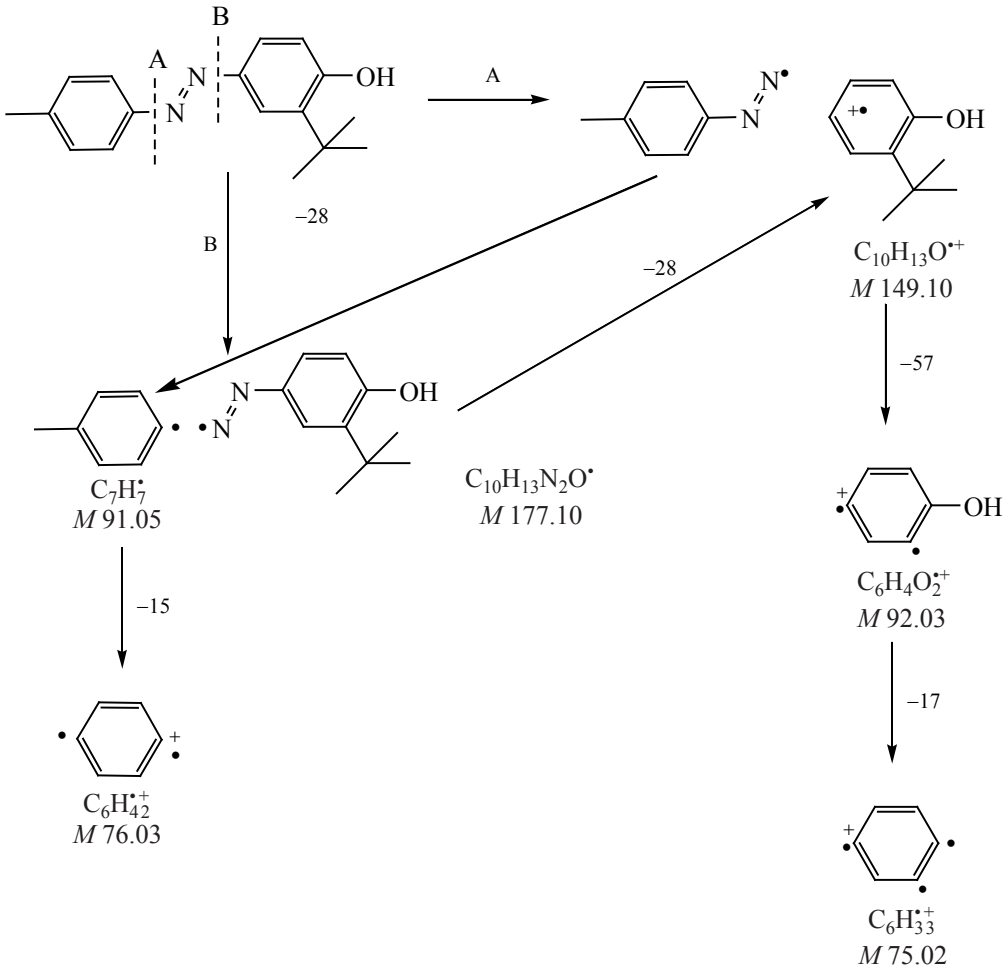


Схема 2. Пути фрагментации (**1a**).

информацию об ожидаемом сроке службы масла в условиях эксплуатации.

Общее кислотное число (TAN). Для масла это число увеличивается со временем окисления. В процессе окисления образуются карбонильные группы. Их образование замедляется добавками, снижающими TAN. Данные по общим кислотным числам приведены в табл. 6 и графически представлены на рис. 3–5.

По данным табл. 6 и рис. 3–5 видно, что значение TAN для базового масла (с добавками и без них) со временем увеличивается из-за процессов

Таблица 6. Изменение общего кислотного числа (TAN) с добавками и без них **1a** и **1b**

Время, ч	Общее кислотное число, мг KOH/г пробы $\times 10^2$						
	базовое масло	базовое масло + **1a**			базовое масло + **1b**		
	–	50 ppm	100 ppm	200 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm
24	0.58	0.085	0.068	0.052	0.1723	0.1235	0.0884
48	1.19	0.191	0.141	0.105	0.2258	0.1503	0.1485
72	1.96	0.292	0.195	0.158	0.3241	0.207	0.178
96	2.77	0.32	0.29	0.27	0.4109	0.349	0.301

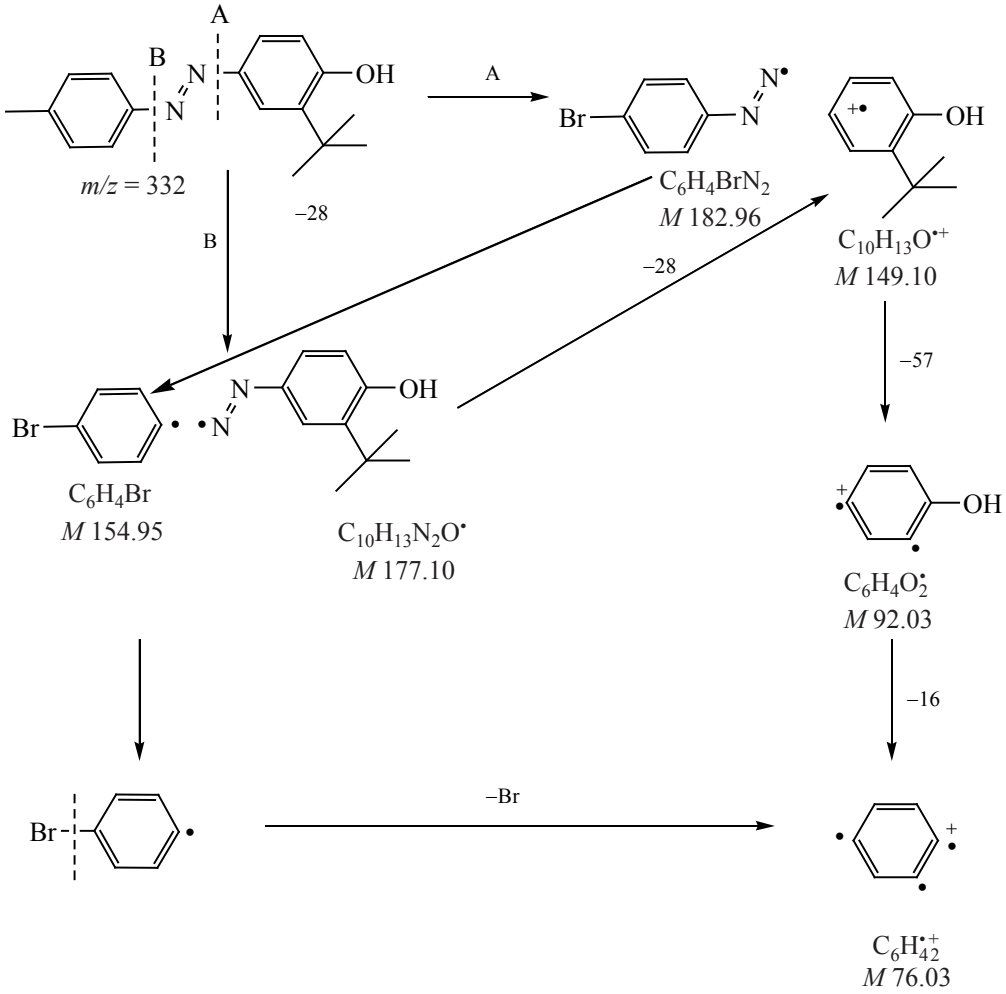


Схема 3. Пути фрагментации (**1b**).

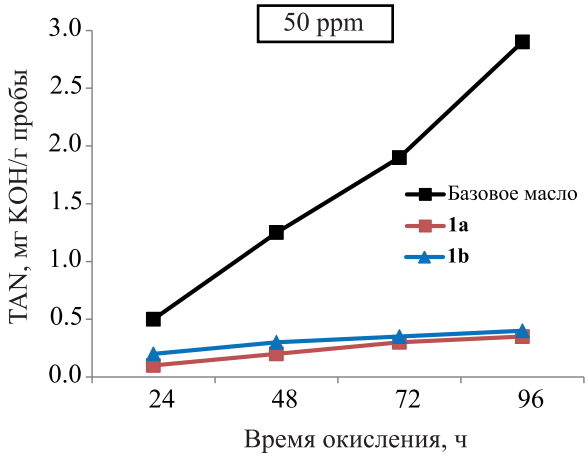


Рис. 3. TAN базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 50 ppm.

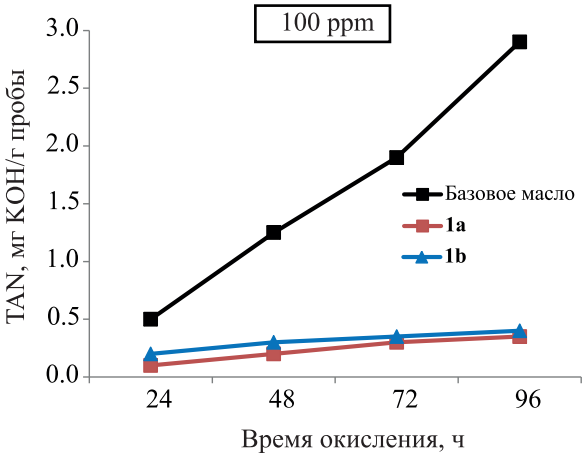


Рис. 4. TAN базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 100 ppm.

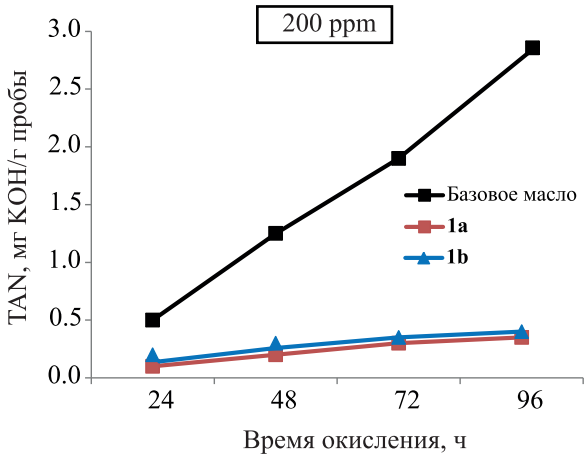


Рис. 5. TAN базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 200 ppm.

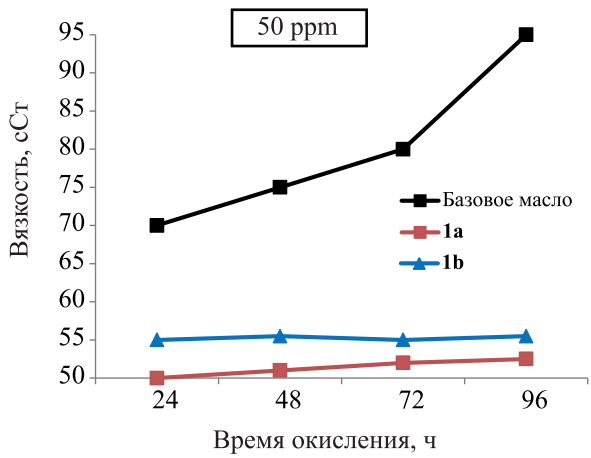


Рис. 6. Вязкость базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 50 ppm.

окисления, которые приводят к образованию пероксидов под воздействием тепла и воздуха. Эти пероксиды дополнительно реагируют с образованием спиртов, альдегидов и кетонов. Значение TAN увеличивается с образованием карбоновых кислот после продолжительного окисления. Образование карбонила является значительным и приводит к ухудшению качества смазочного масла в соответствии со схемой 4 [16].

Образование кислоты в смазочном масле вызывается целым рядом химических веществ. Эти кислотные компоненты обычно присутствуют в виде добавок или продуктов разложения, образующихся в процессе эксплуатации, таких как продукты окисления. Скорость, с которой изменяется значение TAN, более значима, чем само значение TAN. Быстрое повышение кислотного числа может быть связано с чрезмерным разложением или изменением содержания серы в топливе. Обычно скорость окисления, а также температурные эффекты постепенно увеличивают значение TAN. С повышением температуры увеличивается образование слабых органических кислот. Наличие кислых масел оказывает негативной воздействие на поверхность металла [17].

Значение TAN уменьшается с увеличением концентрации добавки (от 50 до 150 ppm) для обоих соединений. На схеме 5 показан соответствующий механизм поглощения свободных радикалов [17].

Оценка вязкости. Данные, представленные в табл. 7 и на рис. 6–8, представляют собой значения кинематической вязкости базового масла с добавками и без них.

Из табл. 7 видно, что после термического окисления базового масла его вязкость повышается.

Таблица 7. Изменение вязкости в зависимости от времени окисления и концентрации соединений **1a** и **1b**

Время, ч	Кинематическая вязкость при 40°C, сСт						
	Базовое масло	**1a**			**1b**		
		50 ppm	100 ppm	200 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm
24	69.4	55.03	54.09	53.15	53.32	50.27	49.01
48	75.2	56.94	55.83	54.17	54.13	51.08	47.10
72	81.4	57.06	55.94	54.86	54.98	53.92	48.91
96	96.2	58.20	57.85	55.73	55.10	54.12	53.86

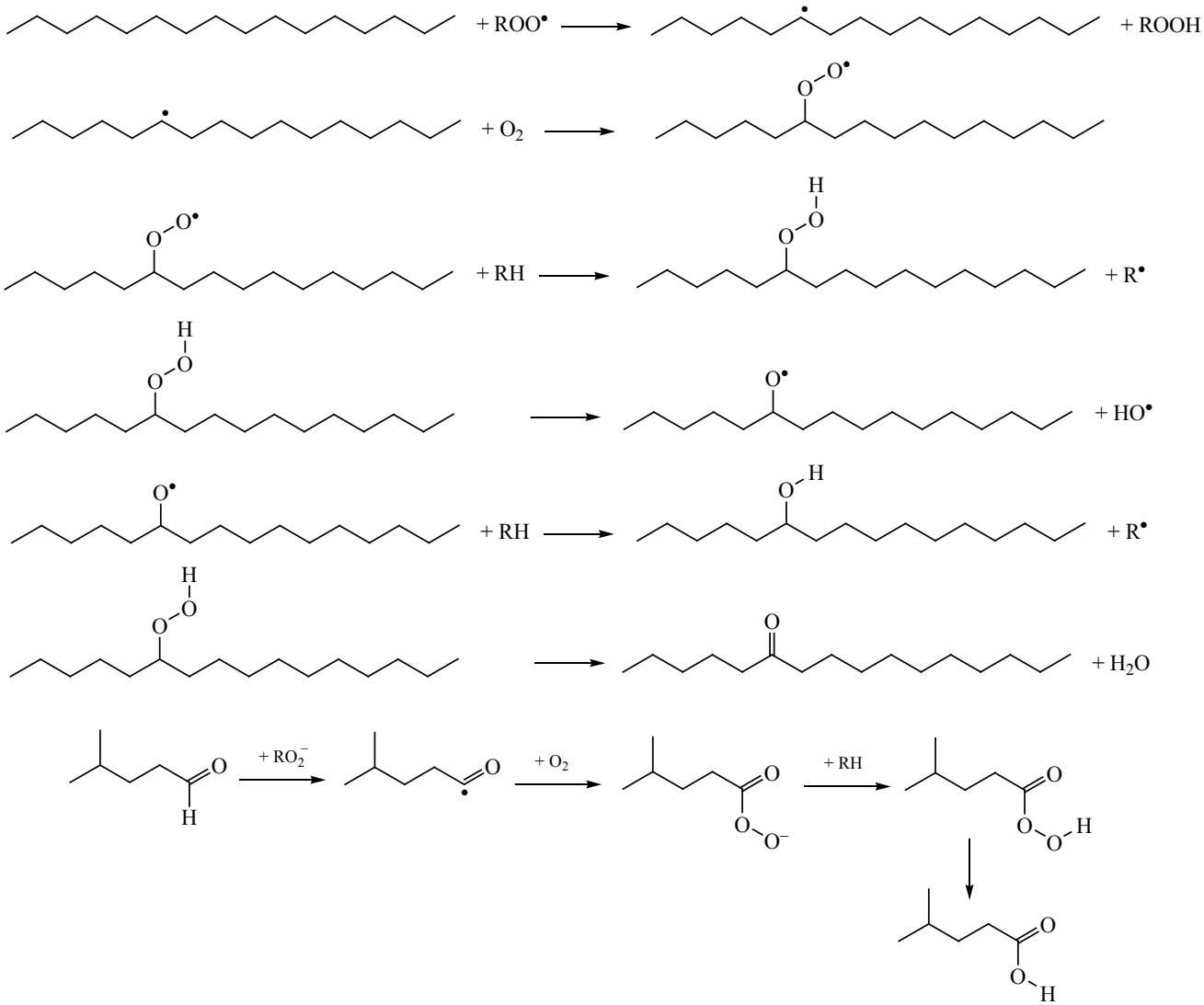


Схема 4. Окисление базового масла [16].

Продукты окисления масла можно разделить на нерастворимые и растворимые. Нерастворимые продукты окисления растворимы в горячем масле, но становятся нерастворимыми при охлаждении. Кроме того, из таблицы видно, что растворимые продукты окисления масла имеют молекулярную массу 550–1900. Нерастворимые продукты окисления масла со средней молекулярной массой более 1900 нерастворимы в масле даже при высоких температурах. После термического окисления базового масла в течение 96 ч в присутствии противоокислительной добавки **1a** вязкость увеличивается, но остается значительно ниже, чем у результатов без добавки. На схеме 6 продемонстрирован процесс образования продуктов окисления. В результате реакций между мономерами образуется димер, который начинает вступать в реакции при высоких температурах, образуя полимер и увеличивая вязкость. При добавлении противоокислительной добавки поглотитель радикалов предотвращает реакцию радикальных мономеров и, таким образом, предотвращает образование полимеров [17–19].

Квантово-химический расчет. Полученные квантово-химические параметры представляют собой энергию высшей занятой молекулярной орбитали (E_{HOMO}), энергию низшей незанятой молекулярной орбитали (E_{LUMO}) и дипольный момент (μ).

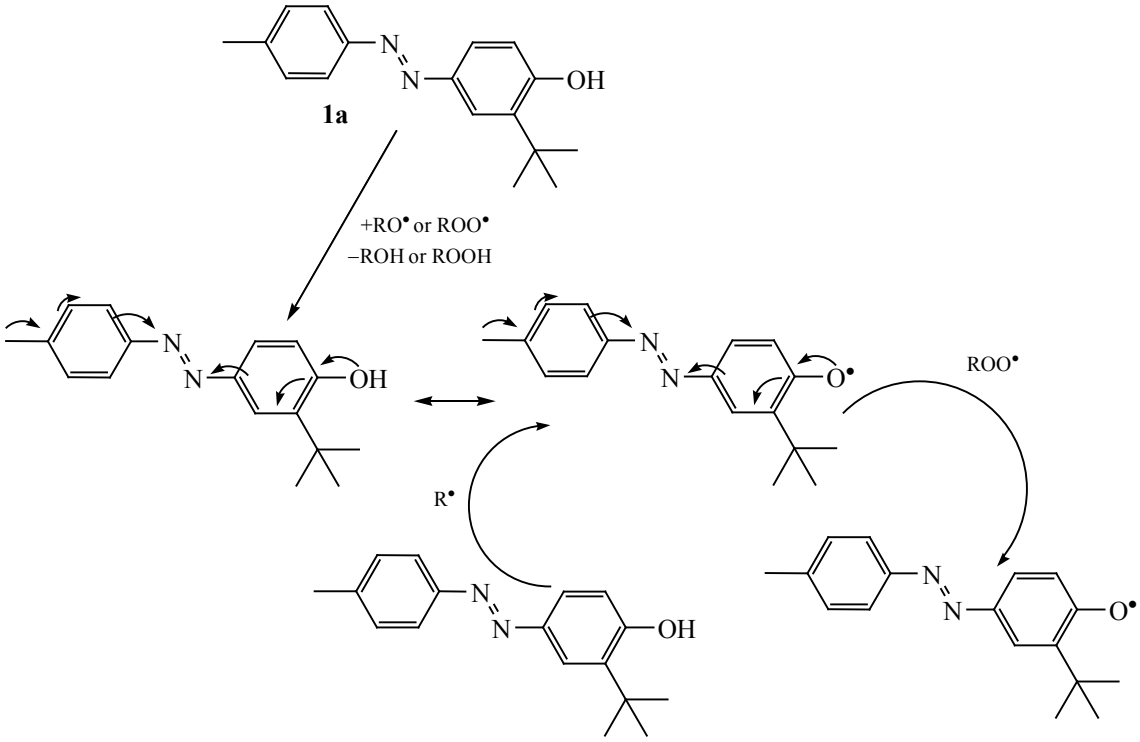


Схема 5. Возможный противоокислительный механизм соединения **1a**.

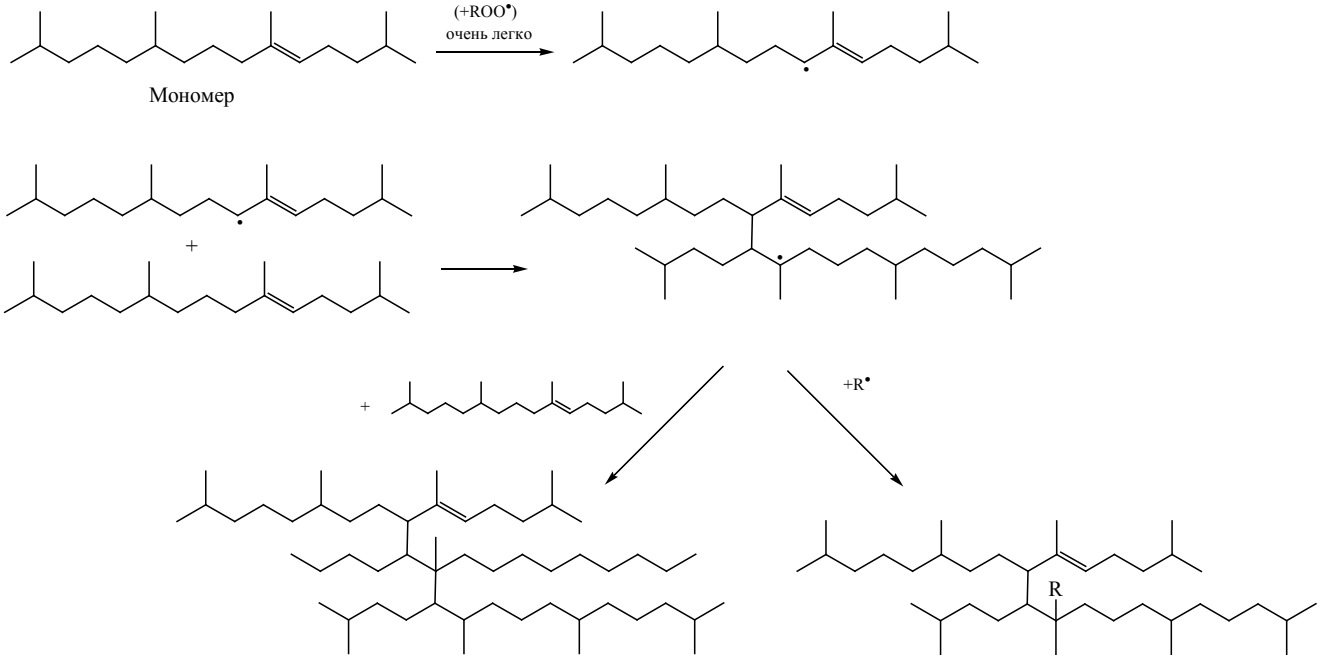


Схема 6. Полимеризация углеводорода [17].

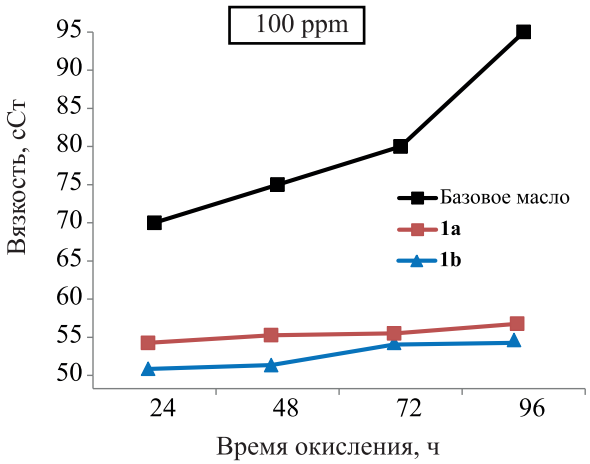


Рис. 7. Вязкость базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 100 ppm.

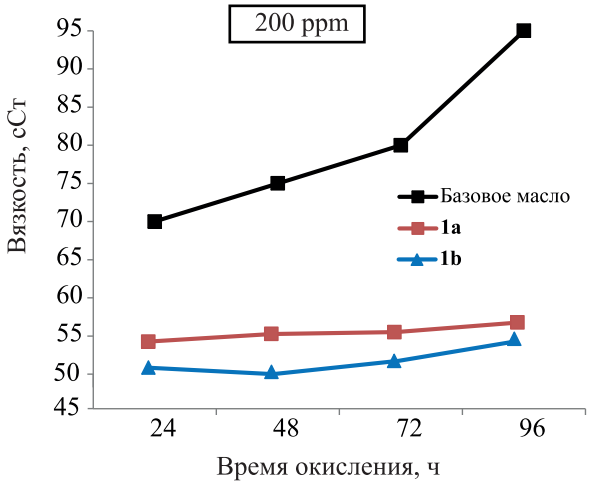


Рис. 8. Вязкость базового масла с добавками **1a**, **1b** и без них, при концентрации добавок 200 ppm.

Некоторые другие расчетные параметры, такие как химическая жесткость (η), химическая мягкость (ε) и общая электроотрицательность (χ), были опубликованы ранее в работе [20].

Согласно теории граничных молекулярных орбиталей химической реакционной способности, переход электрона происходит при взаимодействии граничных орбиталей HOMO и LUMO реагирующих компонентов. Энергия HOMO напрямую связана с потенциалом ионизации и характеризует восприимчивость молекулы к атаке электрофила. Высокие значения E_{HOMO} могут указывать на тенденцию молекулы отдавать электроны соответствующим молекулам-акцепторам, т. е. молекулам с низкой энергией или пустой электронной орбиталью. Энергия LUMO напрямую связана со сродством с электроном и характеризует восприимчивость молекулы к атаке со стороны нуклеофила. Чем ниже значение E_{LUMO}, тем сильнее электроноакцепторная способность молекул [21].

Линейная зависимость между уровнем энергии HOMO и эффективностью указывает на то, что чем ниже значение E_{HOMO} (более отрицательное), тем выше способность молекулы принимать электроны. Прямо пропорционально выходу уменьшается E_{HOMO} и увеличиваются E_{LUMO} и ΔE. Стремление электронного облака к отрыву от своей первоначальной формы называется его поляризуемостью. Чем эффективнее молекулы удаляются из объема с образованием активной пленки, тем выше ее поляризуемость [22]. Эта расширенная область повышает легкость, с которой искажается облако электронов, что, в свою очередь, способствует поглощению. HOMO представляют собой зоны, в которых происходят электрофильные атаки [23], а LUMO – зоны атак со стороны ядер. E_{HOMO} – параметр, конкретно связанный с потенциалом ионизации, и его значение отражает чувствительность молекул органических веществ к электрофильным атакам. Для сравнения, E_{LUMO} является ме-

Таблица 8. Параметры DFT (дискретное преобразование Фурье), рассчитанные для синтезированных соединений **1a** и **1b**

Соединение	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	I	A	χ	η	Ω	ε	μ
1a	–0.2742	–0.1825	0.0917	0.2742	0.1825	0.2284	0.0459	0.5686	1.758	7.866
1b	–0.2093	–0.1009	0.1084	0.2093	0.1009	0.1551	0.0542	0.2214	4.516	5.153

Таблица 9. Суммарные атомные заряды по Малликену

Атомы	Общий заряд атомов	Атомы	Общий заряд атомов	Атомы	Общий заряд атомов	Атомы	Общий заряд атомов
C^1	−0.632	H^{21}	0.193	N^1	−0.175	H^{21}	0.228
C^2	0.211	H^{22}	0.193	C^2	0.190	H^{22}	0.206
C^3	−0.220	H^{23}	0.206	C^3	−0.295	H^{23}	0.235
C^4	−0.216	H^{24}	0.157	C^4	0.114	H^{24}	0.447
C^5	0.256	H^{25}	0.168	C^5	0.355	H^{25}	0.228
C^6	−0.214	H^{26}	0.185	C^6	−0.323	H^{26}	0.225
C^7	−0.214	H^{27}	0.157	C^7	−0.260	H^{27}	0.227
N^8	−0.209	H^{28}	0.182	O^8	−0.611	H^{28}	0.212
N^9	−0.201	H^{29}	0.159	C^9	−0.033	H^{29}	0.217
C^{10}	0.243	H^{30}	0.189	C^{10}	−0.698	H^{30}	0.254
C^{11}	−0.263	H^{31}	0.436	C^{11}	−0.664	H^{31}	0.212
C^{12}	0.129	H^{32}	0.178	C^{12}	−0.664	H^{32}	0.253
C^{13}	0.361	H^{33}	0.172	N^{13}	−0.186	H^{33}	0.217
C^{14}	−0.278	H^{34}	0.210	C^{14}	0.213	H^{34}	0.220
C^{15}	−0.227	H^{35}	0.178	C^{15}	−0.239	H^{35}	0.228
O^{16}	−0.629	H^{36}	0.210	C^{16}	−0.222	H^{36}	0.228
C^{17}	−0.051	H^{37}	0.172	C^{17}	0.260	H^{37}	0.237
C^{18}	−0.540	H^{38}	0.188	C^{18}	−0.217	–	–
C^{19}	−0.540	H^{39}	0.179	C^{19}	−0.243	–	–
C^{20}	−0.569	H^{40}	0.188	Br^{20}	−0.279	–	–

рой сродства электронов, и его значение отражает восприимчивость молекулы к нуклеофильным атакам. Для достижения этих параметров необходимо сначала оптимизировать молекулу геометрически, а затем определить эти параметры. На рис. 9 показаны распределения HOMO и LUMO. В табл. 8 приведены значения E_{HOMO} и E_{LUMO}, полученные для синтезированных соединений. Представленные результаты показывают, что значения перепада энергии ΔE находятся в диапазоне **1b** < **1a**. Это показатель реакционной способности органических соединений по отношению к более качественным поверхностям. Соединения с низкими значениями ΔE обычно называют мягкими соединениями, а соединения с высокими значениями ΔE – жесткими соединениями [24]. Фактически, мягкие соединения обладают большей химической активностью к поверхностным радикалам по сравнению с жесткими соединениями и легко отдают электроны поверхности [24]. Порядок этих производных: **1a**>**1b**, что соответствует порядку значений E_{HOMO} для максимальной эффективности в предположении, что способность поглощать добавки зависит не только от значений E_{HOMO}, но также от количества гетероатомов, распределения электронов, площади поверхности и липофильности.

Расчет атомных зарядов может быть получен из анализа популяции Малликена, и эти расчеты могут быть полезны для понимания молекулярных свойств органических соединений [25]. Распределение атомных зарядов по Малликену для синтезированных соединений представлено в табл. 9.

Заряды атомов по Малликену, рассчитанные для атомов каждого соединения, показывают, что атомы N и O обычно являются более электроотрицательными атомами, но O более отрицателен, чем N, в котором средние атомные заряды N равны –0.205 и –0.361, а средние атомные заряды O равны –0.629 и –0.611 для **1a** и **1b**, соответственно. Области с наибольшей электронной плотностью обычно являются местами, на которых электрофилы атакуют молекулу [26, 27], поэтому гетероатомы (атомы O и N), как правило, являются наиболее активными центрами в этих молекулах.

Таким образом, на основании наших теоретических и экспериментальных исследований показано,

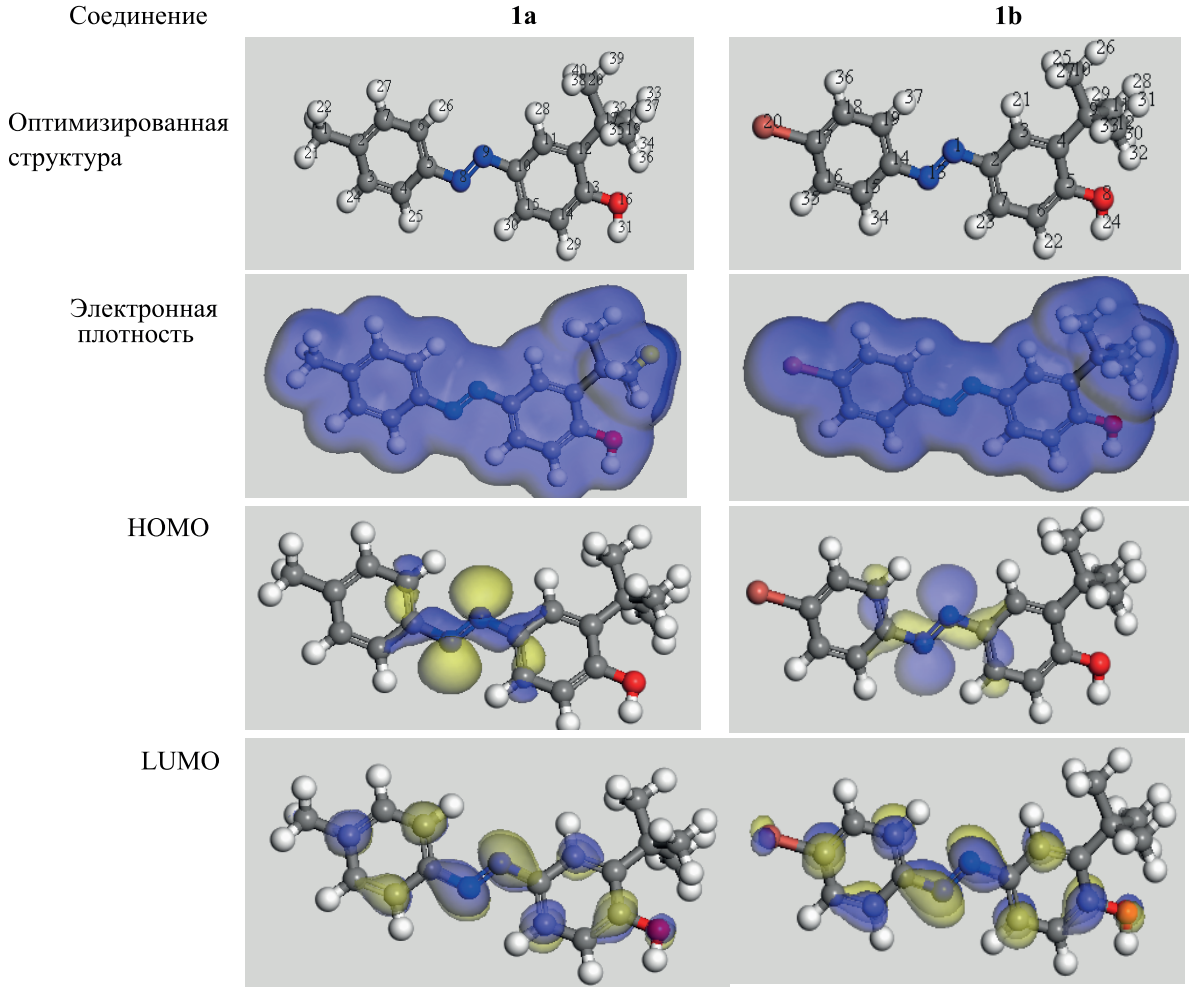


Рис. 9. Оптимизированная структура значений электронной плотности, HOMO и LUMO, полученных для синтезированных соединений. Цветовое обозначение химических элементов: белый = H, серый = C, синий = N и красный = O, светло-красный = Br.

что два синтезированных азосоединения оказались успешными противоокислительными добавками. Увеличение концентрации азосоединений снижает значение общего кислотного числа и вязкости базового масла. Концентрация 150 ppm была наиболее эффективной как для **1a**, так и для **1b**. Судя по значениям кислотного числа и вязкости, соединение **1a** является более успешной противоокислительной добавкой благодаря присутствию группы доноров.

По данным расчета электронных свойств электрофильность азогруппы в соединении **1a** выше, чем в **1b**. Соединение **1a** обладает высокой адсорбционной способностью на поверхности железа, сопровождающейся переносом электронов при взаимодействии железа с добавкой. Таким образом, соединение **1a** является наилучшим кандидатом для использования в качестве противоокислительной и противоизносной добавки к базовым маслам.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ashraf M. Ashmawy, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8006-7605

Maher I. Nessim, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5524-9151

W. I. El-Dougdoug, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4448-0064

Sayed K. Attia, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9693-6246

M.H. Aref, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8601-6895

M.H. Zidane, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3398-2699

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ahmad I., Ullah J., Ishaq M., Khan H., Gul K., Siddiqui S., Ahmad W*. Monitoring of oxidation behavior in mineral base oil additized with biomass derived antioxidants using FT-IR spectroscopy // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 101089–101100. https://doi.org/10.1039/C5RA17753G
2. *Duangkaewmanee S., Petsom, A*. Synergistic and antagonistic effects on oxidation stability of antioxidants in a synthetic ester based oil // Tribol. Int. 2011. V. 44. P. 266–271. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.10.028
3. *Dimitrov A., Yordanov D., Petkov P.* Obtained and investigation of the ecological film-forming anticorrosion oil compositions (FAOC), reducing oil consumption during exploitation // Pet. Coal. 2012. V. 54. P. 114–119.
4. *Igartua A., Nevshupa R., Fernandez X., Conte M., Zabala R., Bernaola J., Zabala P., Luther R., Rausch J.* Alternative eco-friendly lubes for clean two-stroke engines // Tribol. Int. 2011. V. 44. P. 727–736. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.01.019
5. *Nassar A.M., Ahmed N.S., Abdel-Hameed H.S., El-Kafrawy A.F*. Synthesis and utilization of non-metallic detergent/dispersant and antioxidant additives for lubricating engine oil // Tribol. Int. 2016. V. 93. P. 297–305. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.08.033
6. *Sharma V., Erdemir A., Aswath P.B*. An analytical study of tribofilms generated by the interaction of ashless antiwear additives with ZDDP using XANES and nano-indentation // Tribol. Int. 2015. V. 82. P. 43–57. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.09.019
7. *Esche C.K., Jr., Moore J.W*. Efficient method of producing lubricant detergent additives. U.S. Patent 5 370 803, 1994.
8. *Osman D.I., Nessim M.I., El-Bassoussi A.A.M., Ashmawy A.M*. Oxidation stability control of Egyptian base stock using some newly azophenols II // IOSR J. App. Chem. 2016. V. 9. P. 86–99. https://doi.org/10.9790/5736-0909028699
9. *Sezgin B., Tilki T., Karabacak Atay Ç., Dede B*. Comparative in vitro and DFT antioxidant studies of phenolic group substituted pyridine-based azo derivatives // J. Biomol. Struct. Dyn. 2020. P. 1–12. https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1863264
10. *Ashmawy A.M., Elnaggar E.M., Osman D.I., Nessim M.I.* Studies on the additive performance of AZO Phenol liquid crystal as antioxidant for base stocks // Elixir Int. J. 2016. Nov. P. 43637–43641.
11. *Gece G., Bilgiç S.* Quantum chemical study of some cyclic nitrogen compounds as corrosion inhibitors of steel in NaCl media // Corr. Sci. 2009. V. 51. P. 1876–1878. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.003
12. *Ashmawy A.M., Nessim M.I., Elnaggar E.M., Osman D.I.*, Preparation and evaluation of some novel liquid crystals as antioxidants // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2017. V. 643. P. 188–198. https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1264240
13. *Rizk S.A., El-Naggar A.M., El-Badawy A.A*. Synthesis, spectroscopic characterization and computational chemical study of 5-cyano-2-thiouracil derivatives as potential antimicrobial agents // J. Mol. Struct. 2018. V. 1155. P. 720–733. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.11.066
14. *Heakal F.E., Attia S.K., Rizk S.A., Abou Essa M.A., Elkholy A.E*. Synthesis, characterization and computational chemical study of novel pyrazole derivatives as anticorrosion and antiscalant agents // J. Mol. Struct. 2017. V. 1147. P. 714–724. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.07.006
15. *Ashmawy A.M., El-Sawy A.M., Ali A.A., El-Bahy S.M., Alahl A.A.S*. Oxidative stability performance of new azophenol derivatives as antioxidants in working fluids for high-temperature solar applications // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. P. 111282. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111282
16. *Jensen R.K., Korcek S., Mahoney L.R., Zinbo M*. Liquid-phase autoxidation of organic compounds at elevated temperatures. 1. The stirred flow reactor technique and analysis of primary products from *n*-hexadecane autoxidation at 120–180°C // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 7574–7584. https://doi.org/10.1021/ja00519a018
17. *Sajeeb A., Rajendrakumar P.K*. Tribological assessment of vegetable oil based CeO_2/CuO hybrid nanolubricant // Proc. Inst. Mech. Eng. Part J, J. Eng. Tribol. 2020. V. 234. P. 1940–1956. https://doi.org/10.1177/1350650119899208
18. *Miao C., Yu D., Huang L., Zhang S., Yu L., Zhang P*. Synthesis of 1,3,5-tris(phenylamino) benzene derivatives and experimental and theoretical investigations of their antioxidation mechanism // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 1819–1826. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04295
19. *Tomohiko K., Tomomi H., Akira S*. Estimation of the oxidative deterioration of turbine oil using membrane patch

color // Adv. Tribol. 2020. V. 2020. P. 1708408. https://doi.org/10.1155/2020/1708408

20. *Umar B.A., Uzairu A., Shallangwa G.A*. Understanding inhibition of steel corrosion by some potent triazole derivatives of pyrimidine through density functional theory and molecular dynamics simulation studies // J. Turkish Chem. Soc. Sect. A. Chem. 2019. V. 6. P. 451–462. https://doi.org/10.18596/jotcsa.446084
21. *Khaled K.F., Amin M.A*. Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives – Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies // Corros. Sci. 2009. V. 51. P. 1964–1975. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.023
22. *El-Taib Heakal F., Rizk S.A., Elkholy A.E*. Characterization of newly synthesized pyrimidine derivatives for corrosion inhibition as inferred from computational chemical analysis // J. Mol. Struct. 2018. V. 1152. P. 328–336. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.09.079
23. *Khaled K.F*. Experimental, density function theory calculations and molecular dynamics simulations to investigate the adsorption of some thiourea derivatives on iron surface in nitric acid solutions // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 6753–6763. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.085
24. *Attia S.K., Elgendy A.T., Rizk S.A*. Efficient green synthesis of antioxidant azacoumarin dye bearing spiro-pyrrolidine for enhancing electro-optical properties of perovskite solar cells // J. Mol. Struct. 2019. V. 1184. P. 583–592. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.02.042
25. *Sivaraj G., Jayamani N., Siva V*. Structural, spectroscopic, physical properties and quantum chemical investigation on bromide salt of 4-dimethylaminopyridine NLO material for optoelectronic applications // J. Mol. Struct. 2020. V. 1216. I. 128242. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128242
26. *Khaled K.F*. Experimental and atomistic simulation studies of corrosion inhibition of copper by a new benzotriazole derivative in acid medium // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 4345–4352. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.002
27. *Deyab M.A., Keera S.T., El Sabagh S.M*. Chlorhexidine digluconate as corrosion inhibitor for carbon steel dissolution in emulsified diesel fuel // Corros. Sci. 2011. V. 53. P. 2592–2597. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.018

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 890–898

УДК 621.892.8:541.64

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ВЫСШИХ АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ НА ИХ ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА В НЕФТЯНОМ МАСЛЕ И-20А

© 2021 г. Е. А. Большакова[1], О. А. Казанцев[1,*], И. Р. Арифуллин[1], Д. М. Каморин[1], А. А. Мойкин[1,2], А. С. Меджибовский[2], А. С. Симагин[1]

[1] Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, 603950 Россия
[2] ООО НПП «Квалитет», Москва, 115172 Россия
[*]E-mail: kazantsev@dpingtu.ru

Поступила в редакцию 27 апреля 2021 г.
После доработки 19 июля 2021 г.
Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Проведено сравнительное исследование влияния состава полимеров высших алкил(мет)акрилатов на количественный параметр их диспергирующих свойств (определяемый по предложенной модифицированной спектрофотометрической методике) в нефтяном масле И-20А. Показано, что повышение амфифильности полимеров за счет введения 5–15% азотсодержащих звеньев приводит к резкому усилению указанных свойств, причем амидные группы дают более сильный эффект по сравнению с аминными. Увеличение амфифильности полиалкилметакрилатов путем введения 5–40% звеньев алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов (АОЭГМ), содержащих 3–7 этоксильных групп, не усиливает диспергирующей способности полимеров. Однако сополимер, содержащий 30% звеньев АОЭГМ с длинными гидрофильными цепочками из 10 этоксильных групп, проявил высокую диспергирующую эффективность.

Ключевые слова: нефтяное масло, вязкостные присадки, диспергирующие свойства, количественная оценка, полиалкил(мет)акрилаты, амфифильные сополимеры

DOI: 10.31857/S0028242121060149

Важным фактором долговременной эффективной работы масел является минимизация отложений на внутренних поверхностях двигателей, поэтому для предотвращения укрупнения образующихся нерастворимых частиц и удерживания их во взвешенном состоянии в масла вводятся амфифильные азотсодержащие дисперсанты. Наибольшее применение имеют сукцинимидные присадки, содержащие аминные и имидные группы [1].

В качестве загущающих, депрессорных и вязкостно-депрессорных присадок для нефтяных масел широко применяются полимеры фракционных высших алкилметакрилатов (АМА), причем для обеспечения хороших вязкостных свойств используются АМА, содержащие в боковых заместителях от 8 до 15 атомов углерода [2, 3]. Для придания полиалкилметакрилатным присадкам диспергирующей функции необходимо усиливать их амфифильные свойства путем введения полярных фрагментов, обычно азотсодержащих звеньев в количестве 3–15 мол. %. Так, для применения в качестве вязкостно-диспергирующих присадок предлагаются сополимеры высших АМА с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом или N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом (ДЭАЭМ) [4–9], N-(3-диметиламинопропил)метакриламидом (ДМАПМА) [9–12], акриламидом и высшими N-алкилакриламидами [11, 13], N-винилпирролидоном (NВП) [9, 11, 14].

Потенциально диспергирующей способностью могут обладать также амфифильные сополимеры АМА с мономерами, содержащими повышенное

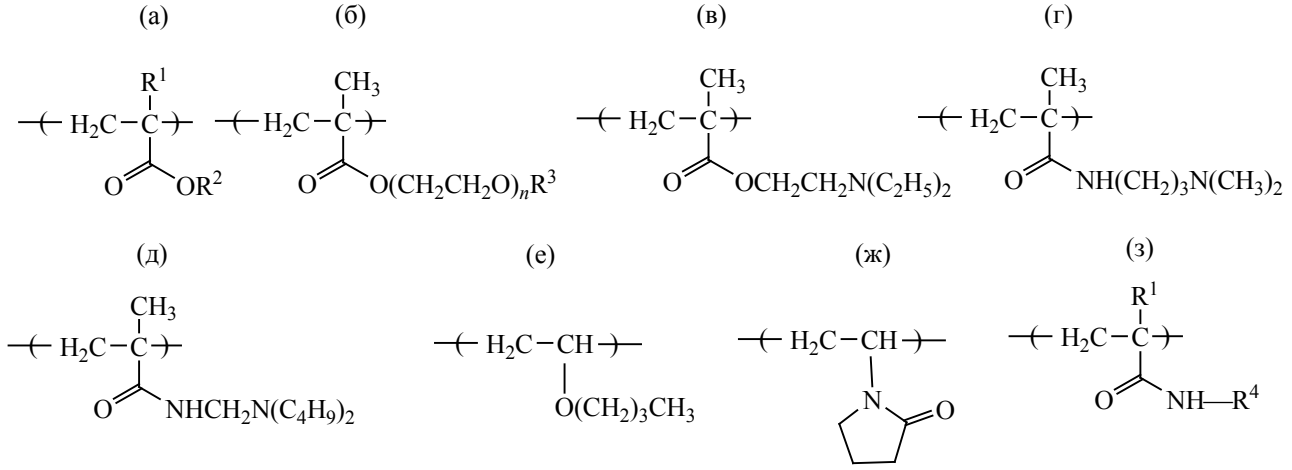


Рис. 1. Исследованные полимеры содержат звенья следующих мономеров: (а) – высших алкилметакрилатов ($R^1 = CH_3$) и алкилакрилатов ($R^1 = H$); (б) – алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов; (в) – N,N-диэтиламиноэтилметакрилата; (г) – N-(3-диметиламинопропил)метакриламида; (д) – N-(ди-*н*-бутиламинометил)метакриламида; (е) – винил-*н*-бутилового эфира; (ж) – N-винилпирролидона; (з) – N-(*трет*-нонил)акриламида (R^4 = *трет*-C_9H_{19}).

содержание атомов кислорода. К ним можно отнести, в частности, предложенные в качестве вязкостных присадок к маслам сополимеры АМА с винил-*н*-бутиловым эфиром (ВБЭ) [15] или АОЭГМ [16]. Ранее было показано [17, 18], что, благодаря наличию гидрофобных фрагментов и гидрофильной внутренней олигоэтиленгликолевой цепочки, АОЭГМ в системах вода–углеводород проявляет ярко выраженные амфифильные свойства. Не случайно сополимеры АОЭГМ с АМА и стиролом проявили себя как эффективные диспергаторы для пигментных паст [19].

Несмотря на достаточно большое количество проведенных исследований для разных амфифильных полимеров высших алкил(мет)акрилатов в качестве диспергаторов для нефтяных масел, влияние строения и содержания амфифильных групп и молекулярно-массовых характеристик полимеров на диспергирующие свойства ранее систематически не изучалось, а описанные экспериментальные данные были получены в различных условиях, что не позволяло сравнить полученные результаты. Заполнение этого пробела и было главной задачей данной работы. Кроме того, несколько амфифильных полимеров было впервые испытано в качестве диспергирующих присадок.

С учетом литературных данных, в качестве объектов исследований были выбраны полимеры высших алкилметакрилатов (АМА) и алкилакрилатов (АА), содержащих в *н*-алкильных фрагментах от 8 до 20 атомов углерода (в обозначениях состава полимеров эти значения указаны сразу после соответствующей аббревиатуры), их сополимеры с метилметакрилатом (ММА), а также амфифильные сополимеры указанных высших алкил(мет)акрилатов, содержащие полярные звенья АОЭГМ, ДЭАЭМ, ВБЭ, NВП, ДМАПМА, N-(ди-*н*-бутиламинометил)метакриламида (ДБАММА), N-(*трет*-нонил)акриламида (НАА). Общие структуры звеньев разного типа в испытанных сополимерах представлены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза и анализа образцов полимеров были использованы методики, ранее разработанные для гомополимеров и сополимеров высших алкилметакрилатов и алкилакрилатов [20, 21], их сополимеров с аминосодержащими метакриловыми эфирами и амидами [22], N-алкил(мет)акриламидами [23], алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатами [24], ВБЭ [15]. Для сравнения с синтезированными полимерами, в аналогичных условиях оценивались диспергирующие свойства промышленных полиметакрилатных вязкостных присадок «Viscoplex 0-220», «Viscoplex 7-610» и вязкостно-диспергирующие

рующей присадки «Viscoplex 12-310» (производства компании «Evonik RohMaX Additives GmbH»), диспергирующей сукцинимидной присадки С-40 (ООО «НПП «Квалитет»), загущающей присадки «Синтолюкс В-15» (ЗАО «СОВХИМТЕХ»), которая является гомополимером ВБЭ.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров оценивали методом эксклюзионной хроматографии с использованием прибора «Хромос ЖХ-301» с УФ-детектором марки «Sapphire» и колонками «Phenogel» 10E4A, 10E6A фирмы «Phenomenex». В качестве элюента использовали тетрагидрофуран, для расчета молекулярной массы применяли калибровку по полистирольным стандартам.

Для определения диспергирующих свойств присадок использовали модифицированный вариант спектрофотометрического метода [25], основанного на анализе раствора присадки в выбранном масле, содержащем 1 мас. % антиокислительной присадки ДФ-11 (диалкилдитиофосфата цинка), до и после высокотемпературной обработки. Указанная зольная присадка, с одной стороны, снижает скорость термоокисления углеводородов масляной основы (и заметного изменения их свойств), а с другой стороны, при использовании температур выше 200°С ионы цинка выступают центрами образования и роста нерастворимых в масле частиц. В представляемой работе для экспериментов использовалось масло И-20А, испытуемые смеси выдерживались при перемешивании при температуре 230°С в течение 2 ч. Затем при температуре 25°С до и после центрифугирования испытуемого образца (которое осуществлялось при 3000 об/мин в течение 10 мин) определяли его оптическую плотность на фотоэлектрическом колориметре КФК 2МП в кюветах толщиной 3 мм. Измерения проводили при использовании красного ($Д_К$) и синего ($Д_С$) светофильтров, и по уравнению (1) рассчитывали показатели дисперсности (S) масла до и после центрифугирования.

$$S = Д_С \cdot Д_К \times 100\%. \quad (1)$$

Диспергирующую способность присадок (спектрофотометрический показатель диспергирования $\Delta S_Ц$) оценивали по степени изменения показателя S в результате центрифугирования термообработанной пробы с использованием уравнения (2):

$$\Delta S_Ц = \frac{S_0 - S_Ц}{S_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где $S_Ц$ – показатель дисперсности масла после центрифугирования; S_0 – показатель дисперсности масла до центрифугирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из причин отсутствия обобщающих данных по диспергирующим свойствам загущающих полимерных присадок разного строения являлся недостаточный уровень адекватности и воспроизводимости применяемых методик количественной оценки указанных свойств присадок в нефтяных маслах. В течение длительного времени применялись варианты методик, использующих бумажную хроматографию [26, 27]. Они основаны на термостатировании масла с добавками при выбранной температуре в течение определенного времени, с последующим нанесением капли пробы на хроматографическую бумагу и сравнением (после полного впитывания пробы) диаметров двух проявившихся зон – центральной (ядра) и диффузионной. В масла в ряде случаев предварительно вводились загрязнители (сажа, битумы, асфальтены, осадки, выделенные из отработанных масел) и органические растворители. Точность и воспроизводимость таких методик была недостаточной и более адекватным являлся показатель S, предложенный в работе [25] для оценки эффективности сукцинимидных диспергирующих присадок. Для его определения использовались описанные в экспериментальной части условия обработки масел и уравнение (1). Чем меньшее значение имеет данный показатель, тем лучше диспергирующая способность присадки.

Проведенные нами эксперименты показали, что при сравнительной оценке полимеров с различной диспергирующей способностью этот метод не всегда дает адекватные результаты. Например, показатель S для вязкостной полиметакрилатной присадки «Viscoplex 0-220», не позиционируемой производителем как диспергирующая добавка, был в 1.7 раза ниже, чем для сукцинимидных присадок –

основных применяемых для масел дисперсантов. Однако степень изменения показателя S в результате центрифугирования пробы (спектрофотометрический показатель диспергирования $\Delta S_{Ц}$) оказалась гораздо более объективным показателем. Сукцинимидная присадка С-40 имела нулевой показатель $\Delta S_{Ц}$ при концентрации полимера 1.4 мас. % (выбранной с учетом интервала обычно используемых концентраций этого дисперсанта) по сравнению со значением 34% для присадки «Viscoplex 0-220» при той же концентрации. Не обладающие диспергирующими свойствами полиметакрилатные присадки «Viscoplex 0-220» и «Viscoplex 7-610» показали высокие значения $\Delta S_{Ц}$ и при гораздо более высоких концентрациях, необходимых для загущения масел до требуемых уровней. Например, для низкомолекулярной присадки «Viscoplex 0-220» (M_n = 22 000) при концентрации 13.1 мас. % спектрофотометрический показатель диспергирования составил 51%, а для более высокомолекулярной присадки «Viscoplex 0-220» (M_n = 38000) при концентрации 6.8 мас. % он был равен 64%.

В то же время, для вязкостно-диспергирующей полиметакрилатной присадки «Viscoplex 12-310» (M_n = 15000) значение $\Delta S_{Ц}$, как и для диспергирующей сукцинимидной присадки, было практически нулевым. Таким образом, указанный показатель хорошо подходит именно для разделения полимеров на «обладающие» или «не обладающие» хорошими диспергирующими свойствами. Кроме того, степень отклонения полученных результатов в параллельных опытах составила не более 3%. Поэтому в дальнейших сравнительных сериях экспериментов для поли(мет)акрилатов разного строения определялся спектрофотометрический показатель диспергирования $\Delta S_{Ц}$. При анализе представленных ниже результатов необходимо иметь в виду, что все полимеры со значениями $\Delta S_{Ц}$ более 20% проявляют очень плохие диспергирующие свойства, а полимеры со значением данного показателя менее 3% можно считать эффективными дисперсантами.

В первой серии были испытаны полиалкил(мет)акрилаты, не содержащие звеньев другой структуры и имеющие разные молекулярные массы, акриловые или метакриловые звенья в основной цепочке и разную длину боковых *н*-алкильных групп (от С8 до С20). Такой выбор был связан с применяемым на практике варьированием характеристик полиалкил(мет)акрилатных присадок для нефтяных масел. В частности, основное применение в качестве загущающих присадок имеют полиалкилметакрилаты С8–С15. При этом сочетание в полимерах акриловых и метакриловых звеньев может улучшать низкотемпературные свойства масел. В случае необходимости повышения загущающей способности увеличивают молекулярную массу полимеров, а при необходимости повысить стойкость полимеров к механодеструкции их молекулярную массу понижают (частично жертвуя при этом загущающей способностью). Использование в полиалкил(мет)акрилатах звеньев с *н*-алкильными радикалами С16 и выше позволяет придать присадкам дополнительные депрессорные свойства. Применяемые концентрации присадок также сильно меняются в зависимости от их характеристик и предъявляемых к маслам требований. Поэтому представляло интерес оценить влияние всех этих факторов на диспергирующие свойства присадок такого типа.

Представленные в табл. 1 результаты показывают, что варьирование всех перечисленных факторов, а также изменение концентрации полимеров в масле не оказывают принципиального влияния на диспергирующую способность, которая во всех случаях была низкой (показатель $\Delta S_{Ц}$ более 20%). Лучшие результаты были достигнуты для сополимера, содержащего и метакриловые, и акриловые звенья (образец 1-4), что можно связать с несколько повышенной амфифильностью таких полимеров.

Как было указано во введении, основным применяемым методом придания полиалкил(мет)акрилатным загустителям диспергирующих свойств является введение в их состав различных азотсодержащих звеньев. Во второй серии экспериментов были проведены сравнительные испытания полиалкил(мет)акрилатов, содержащих только амидные азотсодержащие звенья (NВП, НАА), только аминные (ДЭАЭМ) или аминные в сочетании с амидными (ДМАПМА, ДБАММА), см. табл. 2. Массовое содержание азота, которое часто используется для оценки потенциальной эффективности дисперсантов [26], в сравниваемых сополимерах существенно отличалось. Например, в случае одинакового мольного содержания сомономерных звеньев разного строения, сополимеры со звеньями ДБАММА содержат в 1.5 раза больше азота, чем сополимеры ДЭАЭМ, а сополимеры ДПАПМА – почти в

Таблица 1. Характеристики и диспергирующая способность полиалкил(мет)акрилатов, не содержащих звеньев другой структуры (*C* – концентрация полимера в масле)

№	Состав полимеров		M_n	M_w	*C*, мас. %	$\Delta S_Ц$, %
	сомономеры	содержание, мол. %				
1-1	АМА8–10	100	122000	372000	1.4	49
1-2	АМА8–10	100	14000	34000	1.4	67
1-3	АМА10	100	29000	138000	1.4	43
1-4	АМА10	80	39000	155000	1.4	21
	АА10	20				
1-5	АМА12	100	38000	169000	1.4	32
1-6	АМА12–15	100	29000	45000	12.3	49
1-7	АМА12–15	88	17000	35000	12.5	34
	ММА	12				
1-8	АМА12–15	88	17000	35000	1.4	34
	ММА	12				
1-9	АА16–20	100	36000	102000	2.0	48

Таблица 2. Характеристики и диспергирующая способность сополимеров алкил(мет)акрилатов, содержащих азотсодержащие звенья (*C* – концентрация полимера в масле)

№	Состав полимеров		Содержание азота, мас. %	M_n	M_w	*C*, мас. %	$\Delta S_Ц$, %
	сомономеры	содержание, мол. %					
2-1	АМА12–15	78	0.63	15000	30000	1.4	1
	ММА	12					
	NВП	10					
2-1	АМА12–15	78	0.63	15000	30000	12.8	0
	ММА	12					
	NВП	10					
2-2	АМА12	95	0.28	48000	166000	1.4	1
	НАА	5					
2-3	АМА12	95	0.56	37000	143000	1.4	0
	ДМАПМА	5					
2-4	АА16–20	95	0.46	18000	44000	2.0	9
	ДБАММА	5					
2-5	АА16–20	90	0.92	18000	34000	2.0	2
	ДБАММА	10					
2-6	АМА10	95	0.31	32000	137000	1.4	11
	ДЭАЭМ	5					
2-7	АМА10	85	0.96	37000	160000	1.4	2
	ДЭАЭМ	15					

2 раза больше по сравнению с сополимерами НАА. Это связано, во-первых, с отличающейся молекулярной массой звеньев, а во-вторых, с тем, что в каждом аминоамидном звене содержится два атома азота. Как следует из табл. 2, наблюдается тенденция зависимости диспергирующей эффективности от содержания азота, в то же время в ряде случаев прямой корреляции нет (см. образцы 2-2, 2-4 и 2-6).

Более показательным является сравнение данных при одинаковых мольных содержаниях азот-

содержащих звеньев разной структуры. Примеры зависимостей значений $\Delta S_{Ц}$ от мольного содержания азотсодержащих звеньев разной структуры (ДБАММА и ДЭАЭМ) представлены на рис. 2. Показано также, что введение 5–10 % звеньев NВП, НАА, ДБАММА или ДМАПМА является достаточным для достижения показателя $\Delta S_{Ц}$, близкого к нулю. В случае наличия в полимерах только аминогрупп (как в звеньях ДЭАЭМ), для достижения такого показателя потребовалось введение 15 мол. % азотсодержащих звеньев. Следует отметить, что не выявлено улучшение диспергирующих свойств аминоамидных сополимеров по сравнению с амидными (т.е. в результате дополнительного введения аминных групп в амидные звенья).

В третьей серии экспериментов оценивалось влияние введения в полиалкилметакрилаты звеньев с одной (ВБЭ) или несколькими (АОЭГМ) простыми эфирными группами (см. табл. 3). Звенья АОЭГМ имели разное строение, для них в обозначениях слева указано число атомов углерода в концевой н-алкильной группе, а после буквы Э – среднее содержание этокси-групп (n) в полиэтиленгликолевом фрагменте. Например, звенья С12–14Э7М содержат в сложноэфирной группе концевой алкильный радикал С12–14 и цепочку из 7 этокси-групп. Оба типа полимеров имели высокую степень чередования алкилметакрилатных и сомономерных звеньев [15, 24]. Но в сополимерах АМА–ВБЭ все атомы кислорода соединены с основной макромолекулярной цепью непосредственно и сополимеры в неполярной масляной среде должны образовывать, в зависимости от температуры, свернутые или развернутые полимерные клубки. Такие полимеры не проявили улучшенных диспергирующих свойств по сравнению с гомополимерами алкилметакрилатов.

Аналогичные результаты были получены в большинстве случаев и для сополимеров высших алкилметакрилатов и АОЭГМ. Однако высокую диспергирующую эффективность проявил сополимер додецилметакрилата, содержащий 30% звеньев АОЭГМ с концевой $н$-алкильной группой С12–С14, которая соединена с основной гидрофобной макромолекулярной цепочкой длинным гидрофильным спейсером из 10 этоксильных групп (образец 3-10).

По мере увеличения амфифильности органорастворимых полимеров их диспергирующие свойства

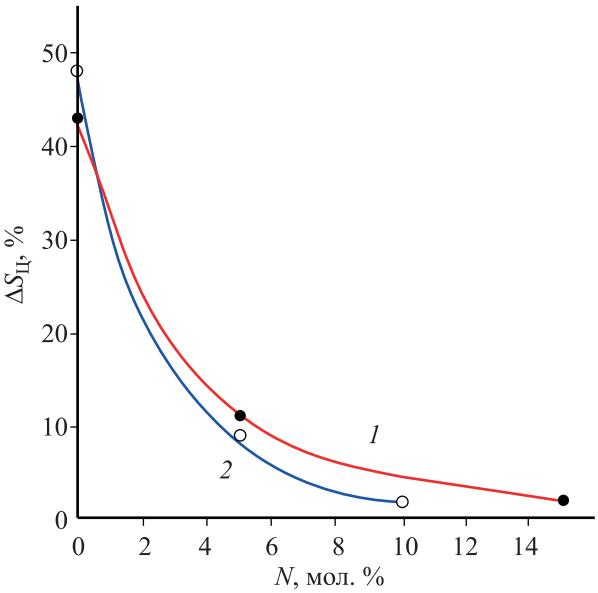


Рис. 2. Зависимость показателя диспергирующей способности $\Delta S_{Ц}$ сополимеров АМА10–ДЭАЭМ (*1*) и сополимеров АА16–20–ДБАММА (*2*) от содержания азотсодержащих звеньев (N, мол. %). Концентрация полимеров в масле И-20А, мас. %: 1.4 (*1*); 2.0 (*2*).

обычно усиливаются, что показали исследования для серии азотсодержащих полимеров. Сополимеры АОЭГМ содержат значительную долю полярных фрагментов и являются амфифильными. Возможной причиной низкой диспергирующей способности большинства исследуемых полимеров такого типа является образование в неполярных масляных средах мицеллоподобных структур типа ядро-оболочка, в которых компактное полярное ядро образовано гидрофильными полиэтиленгликолевыми фрагментами, а малополярная оболочка – основной углеродной цепью и боковыми высшими $н$-алкильными группами обоих сомономеров. В результате высокополярные фрагменты таких сополимеров имеют мало возможностей контактировать с полярными участками диспергируемых твердых частиц. Можно предположить, что при высокой доле в сополимере звеньев АОЭГМ, содержащих длинные полярные спейсеры, такие мицеллы становятся менее стабильными, что приводит к росту числа контактов гидрофильных спейсеров с полярными участками твердых частиц, что и является предпосылкой для проявления полимерами диспергирующих свойств.

Таблица 3. Характеристики и диспергирующая способность сополимеров, содержащих звенья с простыми эфирными группами

№	Состав полимеров		M_n	M_w	C, мас. %	$\Delta S_Ц$, %
	сомономеры	содержание, мол. %				
3-1	ВБЭ[a]	100	13000	541000	1.4	51
3-2	АМА8–10	50	24000	39000	1.4	42
	ВБЭ	50				
3-3	АМА12	95	30000	103000	1.0	69
	С12–14Э$_7$М	5				
3-4	АМА12	80	17000	28000	1.4	68
	С12–14Э$_7$М	20				
3-5	АМА12	80	42000	185000	1.4	75
	С12–14Э$_3$М	20				
3-6	АМА12	60	37000	53000	1.4	74
	С1Э$_7$М	40				
3-7	АМА12	95	37000	65000	1.0	38
	С12–14Э$_{10}$М	5				
3-8	АМА12	85	20000	33000	1.0	41
	С12–14Э$_{10}$М	15				
3-9	АМА12	75	10000	17000	1.0	28
	С12–14Э$_{10}$М	25				
3-10	АМА12	70	4000	11000	1.0	0
	С12–14Э$_{10}$М	30				

[a] Присадка «Синтолюкс В-15».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием нового параметра (спектрофотометрического показателя диспергирования) установлено количественное влияние введения амфифильных звеньев разного строения на диспергирующую способность полимеров высших алкил(мет)акрилатов в термообработанном нефтяном масле И-20А. Показано, что введение в такие полимеры азотсодержащих (мет)акриловых звеньев с амидными группами обеспечивает большее усиление диспергирующих свойств по сравнению с аминосодержащими звеньями. При повышении амфифильности полиалкилметакрилатов путем введения различных мономерных звеньев с простыми эфирными группами высокая диспергирующая способность была получена только для сополимера додецилметакрилата и АОЭГМ (70:30) при сочетании в звеньях последнего алкильной группы С12–С14 и олигоэтиленгликолевого фрагмента из 10 оксиэтильных звеньев.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Большакова Евгения Александровна, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5939-2913

Казанцев Олег Анатольевич, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1536-3966

Арифуллин Ильдар Раисович, н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0154-2552

Каморин Денис Михайлович, к.х.н., с.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8712-5062

Мойкин Алексей Анатольевич, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8339-0088

Меджибовский Александр Самойлович, д.т.н.

Симагин Александр Сергеевич, м.н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6985-2098

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Представленные результаты, связанные с сополимерами АМА и АОЭГМ, были финансово поддержаны Российским научным фондом (проект

№ 19-73-00273), работы по синтезу и анализам аминосодержащих сополимеров финансировались в форме стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-4035.2021.1).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rudnick L.* Lubricant additives: chemistry and applications. CRC Press, 2009. 779 p.
2. *Abdel Azim A., Nassar A.M., Ahmed N.S., Kamal R.S.* Preparation and evaluation of acrylate polymers as pour point depressants for lube oil // Petroleum Science and Technology. 2006. V. 24. P. 887–894. https://doi.org/10.1081/LFT-200041129
3. *Jukic A., Rogošic M., Janovic Z.* Optimization of alkyl methacrylate terpolymer properties as lubricating oil rheology modifier // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2007. V. 46. № 10. P. 3321–3327. https://doi.org/10.1021/ie060890c
4. *Jukic A., Kraguljac K., Jerbic S., Vidovic E., Barisic A.* Viscosity and rheological properties of mineral lubricating oils containing dispersive polymethacrylate additives // Goriva i maziva. 2010. V. 49. № 3. P. 239–249.
5. *Jerbic S., Vukovic P., Jukic A.* Production and application properties of dispersive viscosity index improvers // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012. V. 51. № 37. P. 11914–11923. https://doi.org/10.1021/ie301010n
6. *Cosimbescu L., Vellore A., Ramasamy U.S., Martini A.* Low molecular weight polymethacrylates s multi-functional lubricant additives // European Polymer J. 2018. V. 104. P. 39–44. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.04.029
7. *Baum M., Qin H., Dohner B.R.* Polymethacrylates as high VI viscosity modifiers // Patent USA № 8835367 B2. Lubrizol Corp; 02.06.2010; public. 16.09.2014.
8. *Kocsis J.A., Dohner B.R., Qin H., Baum M.* Lubricating composition containing friction modifier and viscosity modifier // Patent WO № 2010141530. Lubrizol Corp; 04.06.2009; public. 09.12.2010.
9. *Eisenberg B., Janssen D., Suchert E., Stihulka M.K., Voigt L.* Polyalkyl(meth)acrylate for improving lubricating oil properties // Patent USA № 9777098 B2. Evonik Oil Additives GmbH; 27.06.2011; public. 03.10.2017.
10. *Liesen G., Srinivasan S.* Dispersant(meth)acrylate copolymers having excellent low temperature properties // Patent USA № 6323164 B1. Ethyl Corporation; 01.11.2000; public. 27.11.2011.
11. *Sivik M., Bryant C.* Dispersant-viscosity improvers for lubricating oil compositions // Patent USA № 6639034 B2. Lubrizol Corp.; 23.10.2001; public. 04.07.2002.
12. *Sivik M., Bryant C.* Nitrogen containing acrylic copolymers // Patent USA № 6331603 B1. Lubrizol Corp.; 16.07.1998; public. 18.12.2001.
13. *Bryant C.P., Grisso B.A., Cantiani R.* Dispersant-viscosity improvers for lubricating oil compositions // Patent USA № 6881780 B2. Lubrizol Corp; 07.08.2001; public. 19.04.2005.
14. *Neveu C.D., Sondjaja R., Stöhr T., Iroff N.J.* Lubricant and fuel additives based on polyalkylmethacrylates // Polymer Science: A Comprehensive Reference. 2012. V. 10. P. 453–478. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00277-6
15. *Семенычева Л.Л., Богатова Е.И., Винс В.В.* Сополимеры бутилакрилата с винилалкиловыми эфирами как загущающие присадки к маслам // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 9. С. 1563–1566 [*Semenycheva L.L., Bogatova E.I., Vins V.V.* Copolymers of butyl acrylate with vinyl alkyl ethers as thickening additives to oils // Russian J. of Applied Chemistry. 2008. V. 81. № 9. P. 1638–1641. https://doi.org/10.1134/S1070427208090310]
16. *Koschabek R., Kuenzel S., Weber M., Bartels T., Wincierz C.* (Meth)acrylate polymers for improving the viscosity index // Patent USA № 9200233 B2. Evonik RohMaX Additives GmbH; 08.12.2010; public. 01.12.2015.
17. *Orekhov D.V., Kamorin D.M., Rumyantsev M., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Gushchin A.V., Savinova M.V.* Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. V. 481. P. 20–30. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.018.
18. *Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Sivokhin A.P.* Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers // Designed Monomers and Polymers. 2015. V. 18. № 4. P. 378–384. https://doi.org/10.1080/15685551.2015.1012627.
19. *Fechner B., Schaefer C., Woerndle A.* Non-anionic water-soluble additives // Patent USA № 8318881 B2. Clariant International Ltd; 29.04.2008; public. 27.11.2012.
20. *Kazantsev O.A., Samodurova S.I., Sivokhin A.P., Goncharova O.S., Kamorin D.M., Shirshin K.V., Orekhov D.V.* Homopolymerization of higher alkyl-

(meth)acrylates and N-alkyl acrylamides in toluene: An effect of monomer self-organization // J. of Polymer Research. 2013. V. 20. № 52. I. 1. https://doi.org/10.1007/s10965-012-0052-x

21. *Kazantsev O.A., Kamorina S.I., Rumyantsev M., Kamorin D.M., Sivokhin A.P.* Radical copolymerization of higher alkyl methacrylates with acrylic esters and amides in toluene: influence of monomer association on copolymer composition // J. of Polymer Research. 2016. V. 23. № 5. I. 5. https://doi.org/10.1007/s10965-016-0991-8
22. *Kazantsev O., Kamorin D., Sivokhin A.P., Samodurova S., Orekhov D., Korotkova T.* Copolymerization of amine-containing monomers and dodecyl(meth)acrylate in toluene: controlling compositional heterogeneity // J. of Polymer Research. 2014. V. 21. № 353. I. 2. https://doi.org/10.1007/s10965-013-0353-8
23. *Казанцев О.А., Сивохин А.П., Самодурова С.И., Каморин Д.М., Орехов Д.В.* Влияние условий синтеза на композиционную неоднородность сополимеров высших N-алкилакриламидов и бутил(мет)-акрилата // Журн. прикладной химии. 2012. Т. 85. № 5. С. 805–812. [*Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Samodurova S.I., Kamorin D.M., Orekhov D.V.* Effect of the synthesis conditions on the compositional heterogeneity of copolymers of higher N-alkylacrylamides and butyl(meth)acrylate // Russian J. of Applied Chemistry. 2012. V. 85. № 5. P. 804–811. https://doi.org/10.1134/S1070427212050217].
24. *Orekhov D.V., Kamorin D.M., Simagin A.S., Ariful-lin I.R., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Savinova M.V.* Molecular brushes based on copolymers of alkoxy-oligo(ethylene glycol) methacrylates and dodecyl(meth)-acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization // Polymer Bulletin. 2020. https://doi.org/10.1007/s00289-020-03390-2
25. *Чудиновских А.Л., Первушин А.Н., Звонцов А.А., Якубяк В.М., Противень С.В.* Оценка эффективности действия детергентов в моторных маслах // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2013. № 6. С. 16–18.
26. *Главати О.Л.* Физикохимия диспергирующих присадок к маслам. Киев: Наукова. думка. 1989. 184 с.
27. *Гурьянов Ю.А.* Способ определения диспергирующе-стабилизирующих свойств и загрязненности масла // Патент РФ № 2312344 C1. ФГОУ ВПО «Челябинский государственный агроинженерный университет»; 09.11.2006; опубл. 10.12.2007.

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 899–908

УДК 662.742 + 665.743.3 + 66.092.892

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА НА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КОКСОВАНИЕ АВИАЦИОННОГО КЕРОСИНА RP-3

© 2021 г. Qin Huang[1,2], Yu Chen[1,2], Zewei Bao[1,2,*], Quan Zhu[1,2]

[1] *School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610065 China*
[2] *Engineering Research Center of Combustion and Cooling for Aerospace Power, Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610065 China*
[*] *E-mail: zewei.bao@scu.edu.cn*

Поступила в редакцию 27 октября 2020 г.
После доработки 4 апреля 2021 г.
Принята к печати 1 октября 2021 г.

Изучено влияние концентрации растворенного кислорода на термическое закоксовывание авиационного керосина RP-3 (Китай) на специально спроектированной и построенной установке деоксигенации. Определено количество кокса, образующегося при различных исходных концентрациях растворенного кислорода, изучена морфология и проведен анализ элементного состава коксовых отложений, а также измерено распределение концентрации растворенного кислорода вдоль электронагреваемой трубки. Показано, что низкая исходная концентрация растворенного кислорода приводит к значительно меньшему количеству кокса термического окисления; однако в условиях кислородного голодания кокс полностью не удаляется, хотя морфология его поверхности меняется. Установлено также, что закоксовывание зависит от температуры и концентрации растворенного кислорода и снижается вдоль трубки, а при осевом положении 40–50 см резко падает.[1]

Ключевые слова: термоокислительное коксование, растворенный кислород, авиационный керосин RP-3, сверхкритическое давление

DOI: 10.31857/S0028242121060150

Поскольку увеличение числа Маха в полете требует значительного повышения качества системы охлаждения, для авиационных двигателей все большее применение находит технология охлажденного охлаждающего воздуха (the cooled cooling air (CCA) technology). В этой технологии авиационное топливо используется для охлаждения воздуха для турбины [1]. Однако, когда температура топлива достигает 150°C, может образовываться кокс термического окисления, который способен не только блокировать сопла и трубки сгорания, но и влиять на характеристики теплопередачи и безопасную работу двигателей [2–5].

На термическое окислительное коксование авиационного топлива могут влиять различные факторы. He и др. [6] исследовали загрязнение топлива JP-10 и обнаружили, что температура стенки и топлива оказывают важное влияние на осаждение кокса. Fu и др. [7–8] изучали вопрос о том, как винтовая центробежная сила может ингибировать термическое окислительное коксование. В их исследовании винтовые трубки с авиационным керосином напрямую нагревались электричеством через два медных зажима снаружи трубок. При этом суммарная температура топлива изменялась от 400 до 723 K, а масса потока авиационного керосина – от 393 до 1178 кг/м^2·с. Соответственно, согласно критическим данным Рейнольдса, течения находились в ламинарном и турбулентном состояниях. Авторы обнаружили, что распределение коксования в спи-

[1] Дополнительные материалы для этой статьи доступны по DOI: 10.31857/S0028242121060150 для авторизованных пользователей.

ральных трубах было более равномерным, а максимальное общее количество кокса уменьшилось по сравнению с прямой трубкой. Zhao и др. [9] обнаружили, что повышение температуры и содержания кислорода усиливают ингибирование цепной реакции углеводородного топлива бутилгидрокситолуолом (бутилированным гидрокситолуолом, БГТ), но их ингибирующие эффекты были слабее, чем стимулирующее действие кислорода.

Alborzi и др. [10] разработали двухступенчатую химическую кинетическую модель переходного топлива для моделирования роста отложений в зависимости от времени, температуры и химического состава топлива при репрезентативном состоянии двигателя. Они наблюдали кольцевой профиль углеродистых отложений и оценивали его толщину путем интегрирования их средней толщины в пяти поперечных сечениях вдоль трубы с помощью сканирующего электронного микроскопа. Alborzi и др. [11–12] изучали влияние почти полной деоксигенации и удаления полярных частиц на склонность к осаждению топлива Jet A-1 с предельной термоокислительной стабильностью в специальном устройстве для испытания на термостойкость с высоким коэффициентом Рейнольдса. Они обнаружили, что когда исходная концентрация всех гидропероксидов в реактивном топливе была относительно высокой, деоксигенация топлива не могла снизить склонность кокса к осаждению. Впоследствии было обнаружено, что удаление химически активных компонентов серы и Fe снижает предрасположенность к поверхностному осаждению кокса, и предложили механизмы воздействия реактивной серы и Fe с гидропероксидами.

Liu и др. [13] также обнаружили, что агрегация полярных частиц в авиационном топливе может способствовать термоокислительному осаждению в отсутствии растворенного кислорода. Кроме того, предварительное окисление и электролитическая пассивация труб из нержавеющей стали, а также добавление диспергатора в топливо RP-3 могут уменьшить отложения при термическом окислении топлива [14–15].

Кислород, растворенный в топливе, играет решающую роль в образовании термически окисленного кокса. Он вступает в реакцию с топливом с образованием свободных радикалов, которые затем запускают серию цепных реакций свободных радикалов. Ervin и др. [16] обнаружили, что деоксигенация топлива может иногда увеличивать поверхностное загрязнение, а отложения, образованные деоксигенированным топливом и частичным потреблением кислорода, отличаются от отложений топлива, насыщенного воздухом, и полным потреблением кислорода. Поэтому авторы предположили, что существует наименее подходящая концентрация растворенного кислорода, которая приводит к максимальному количеству отложений для данной системы. Roan и др. [17] также обнаружили, что удаление растворенного кислорода посредством барботирования азота не всегда снижает количество автоокислительных отложений в проточном реакторе. Они думали, что гидроароматические соединения в гидроочищенном топливе и нафтеновые соединения в насыщенном топливе обеспечивают большую стабильность топлива.

Zabarnick и др. [18] использовали метод измерения «микробаланс/давление» для кварцевого кристалла (the quartz crystal microbalance/pressure measurement technique) при изучении термической стабильности и характеристик окисления реактивного топлива. Они обнаружили, что общее количество осажденного вещества и скорость его осаждения сложным образом зависят от скорости потребления растворенного кислорода. Было обнаружено, что удаление кислорода из топлива оказалось очень эффективным в подавлении автоокислительного образования кокса [19–20]. Разница в термической стабильности топлив, как они считают, может быть объяснена различиями в их составе, например, полярных частиц, исходных гидропероксидов, реакционноспособных компонентов серы и железа, гидроароматических и нафтеновых соединений. Pei и др. [21] исследовали зависимость термоокислительного коксования топлива RP-3 от концентрации растворенного кислорода и обнаружили, что изменение доли потребления кислорода является псевдопервым порядком по отношению к температуре топлива на выходе. Тем не менее, потребление растворенного кислорода в реакции термического окисления до конца не изучено.

В данном исследовании была предложена методика деоксигенации и разработано поточное устройство для количественного определения концентрации растворенного кислорода. Исследован процесс термического окисления кокса при раз-

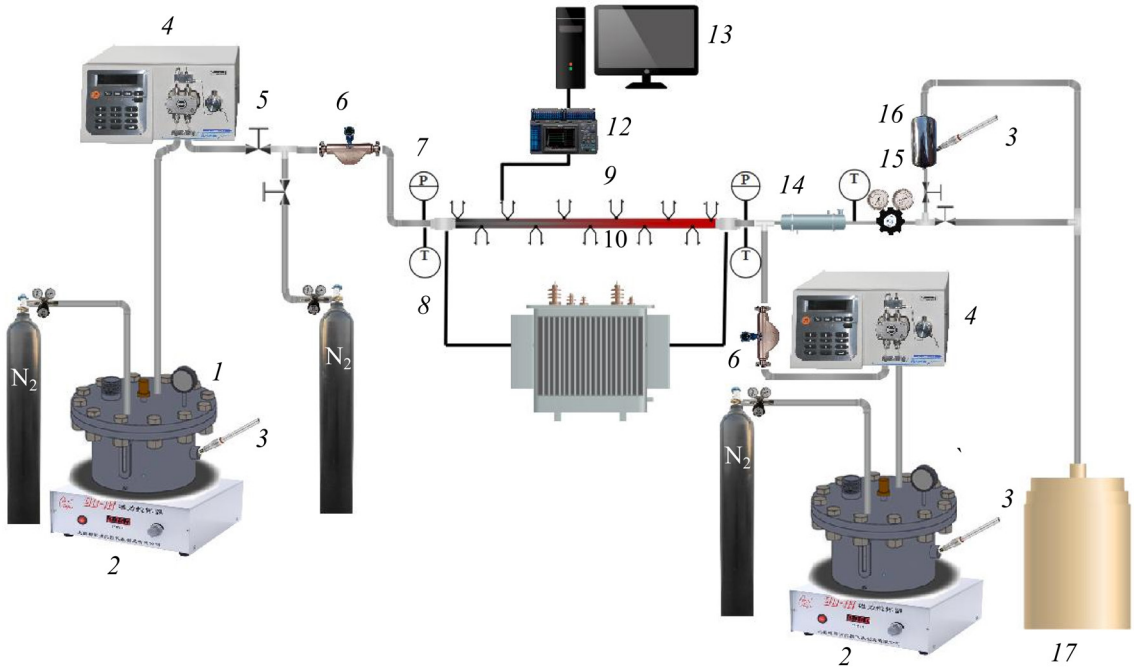


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: *1* – топливный резервуар; *2* – магнитная мешалка; *3* – датчик растворенного кислорода; *4* – насос высокого давления; *5* – игольчатый клапан; *6* – массовый расходомер; *7* – датчик давления; *8* – термопара в оболочке типа К; *9* – провода термопары типа К; *10* –трубка; *11* – система электрообогрева; *12* – система сбора данных; *13* – компьютер для регистрации данных; *14* – система быстрого охлаждения; *15* – обратный клапан; *16* – топливный коллектор (точка измерения растворенного кислорода); *17* – резервуар отработанного топлива.

личных исходных концентрациях растворенного кислорода. Кроме того, были также измерены распределение концентрации растворенного кислорода, температура топлива и стенки вдоль трубки. Для описания морфологии и анализа элементного состава отложений были использованы сканирующий электронный микроскоп (SEM/СЭМ) и энергодисперсная спектроскопия (EDS/ЭДС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Все материалы, использованные в работе, были промышленных марок. Авиационный керосин RP-3 был предоставлен компанией Zhejiang Petrochemical Co. Ltd. (Чжоушань, Китай). N_2 чистотой 99.999% был поставлен компанией Jinnengda Gas Co. Ltd. (Чэнду, Китай). Трубку из нержавеющей стали SS304 (внутренний диаметр 2.0 мм, внешний диаметр 3.0 мм) длиной 1000 мм использовали в качестве электрически нагреваемой пробирки. Технические характеристики авиационного керосина RP-3 приведены в табл. 1.

Аппараты и процедуры. На рис. 1 представлена принципиальная схема экспериментальной установки. Суммарные температуры топлива на входе и выходе из трубки измеряли термопарами в оболочке типа К. Температуру стенок также измеряли термопарами типа К, приваренными к внешней стенке трубки с интервалом 100 мм. Массовый расход топлива контролировали в режиме on line с помощью массового расходомера (CMF010M, Emerson). Содержание растворенного кислорода в

Таблица 1. Технические характеристики авиационного керосина RP-3

Свойство	Значение
Критическое давление	2.39 МПа
Критическая температура	372.5°C
Плотность	0.7928 г/см^3
Температура вспышки	50°C
Диапазон перегонки	163–212°C
Относительная молекулярная масса	148.33 г/моль
Средняя молекулярная формула	$C_{10.5}H_{22}$

Таблица 2. Диапазон измерения растворенного кислорода и точность приборов

Прибор	Диапазон измерения	Точность
Датчик давления	0–10 МПа	±0.25%
Термопара типа К	0–1200°C	±0.4%
Массовый расходомер	0–30 г/с	±0.1%
Датчик растворенного кислорода	6 ppb-насыщение[a]	±1%

[a] ppb – одна миллиардная часть величины (parts per billion) или 10^{-9} значения величины.

топливе измеряли полярографическим методом с использованием датчика растворенного кислорода (InPro 6850i, Mettler-Toledo). Эталонный электрод кислородного датчика соответствует обычному аноду серебро/хлорид серебра. Анод представляет собой платиновый электрод и отделен от эталона. Катод сделан в виде платинового кольца, а электролит представляет собой раствор хлорида калия. Кислород диффундирует через пленку растворенного кислорода и восстанавливается на катоде. Измеренный ток восстановления пропорционален парциальному давлению кислорода в топливе. Концентрация растворенного кислорода – средний результат после смешивания топлива в трубке *10* за определенный период времени сбора пробы. Диапазон измерения и точность устройств указаны в табл. 2.

Перед экспериментом N_2 барботируют через всю систему в герметичный топливный бак для удаления воздуха. После этого при включенной магнитной мешалке определяют количество растворенного кислорода в топливе, которое будет постепенно уменьшаться с 70 ppm до необходимой концентрации. После опыта отработанное топливо проходит через систему быстрого охлаждения водой и собирается в специальном резервуаре. Трубка обернута теплоизоляционным материалом (кварцевым волокном) для уменьшения потерь тепла.

Для изучения потребления растворенного кислорода вдоль трубки была принята экспериментальная стратегия изменения длины нагреваемой части трубки при постоянном токе нагрева [22–23]. Верхний предел диапазона измерения температуры датчика растворенного кислорода составляет 80°C. Следовательно, перед измерением необходимо снизить температуру топлива. Поскольку в охлаждаемой трубке может образоваться большое количество отложений [24], была использована система быстрого охлаждения с теплообменником типа «труба в трубе», как показано на рис. 2. В этой системе топливо из испытательной трубки быстро охлаждается путем прямого смешивания с охлаждающим топливом без растворенного кислорода из герметичного топливного резервуара. Это смешанное топливо (смесь высокотемпературного и охлаждающего топлив) дополнительно охлаждается водой, протекающей через кольцевое пространство теплообменника. Охлажденное смешанное топливо собирают в так называемом сборном топливном резервуаре и датчиком измеряют в нем количество растворенного кислорода.

Для проводимого эксперимента в системе было установлено давление 3.5 МПа, температура на выходе топлива поддерживалась постоянной на уровне 450°C, а массовый расход топлива составлял 1.08 г/с. Эксперименты по закоксовыванию

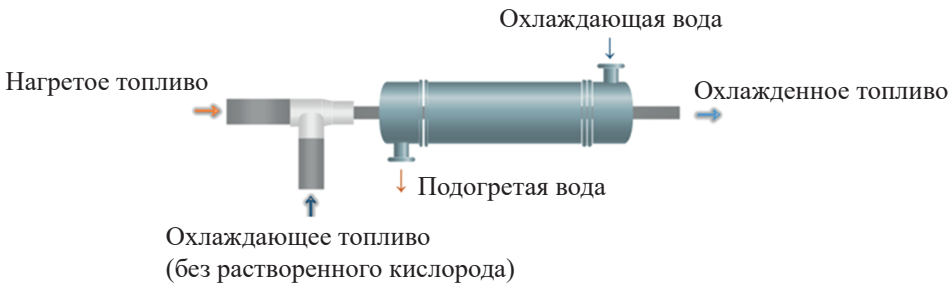


Рис. 2. Система быстрого охлаждения.

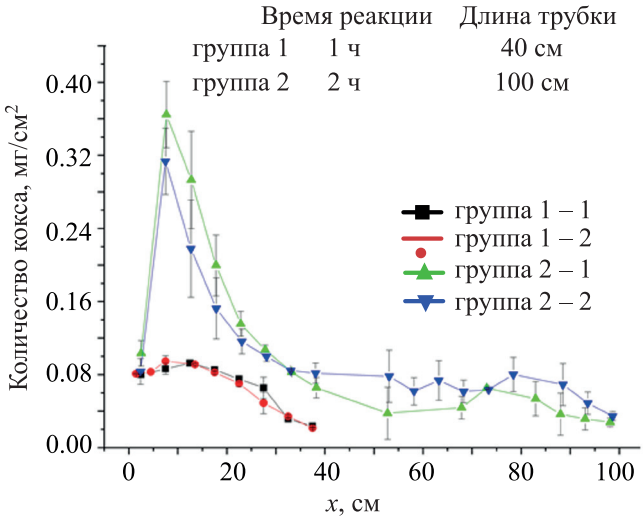


Рис. 3. Распределение количества локального кокса по нагретой трубке для двух групп экспериментов.

при термическом окислении проводили в течение 2 ч с изменением начальной концентрации растворенного кислорода примерно от 0 до 70 ppm. Температура топлива на выходе и время реакции при постоянном тепловом потоке 165.4 кВт/м^2 приведены в «Дополнительном материале № 1». Когда скорости потока охлаждающей воды и охлаждающего топлива составляли соответственно 79.50 и 5.40 г/с, топливо охлаждали примерно до 25°C (с помощью системы быстрого охлаждения). Таким образом, время пребывания топлива в теплообменнике «труба в трубе» составляло около 5% от времени пребывания в нагревательной трубке и, следовательно, потребление растворенного кислорода во время процесса охлаждения могло быть незначительным. Изменение температуры топлива и времени пребывания вдоль трубки приведены в «Дополнительном материале № 2».

Концентрация растворенного кислорода в топливе с высокой температурой вдоль трубки может быть вычислена с помощью уравнения (1):

$$[O_2]_H = \frac{\dot{m}_H + \dot{m}_C}{\dot{m}_H}[O_2]_B, \quad (1)$$

где $[O_2]_H$ и $[O_2]_B$ – концентрации растворенного кислорода в высокотемпературном и смешанном топливе, соответственно; $\dot{m}_H$ и $\dot{m}_C$ – массовый расход высокотемпературного и охлаждающего топлив, соответственно. Основываясь на точности приборов (табл. 2), погрешность косвенного измерения при определении $[O_2]_H$ была оценена в 6.1%.

Определение количества и морфологии кокса. Для количественной оценки поверхностных отложений был использован метод выгорания углерода. Сначала трубку разрезали на небольшие сегменты, длину каждого сегмента точно измеряли штангенциркулем. Затем сегменты сушили в вакууме при 100°C в течение 1 ч. Наконец, после того, как кокс прореагировал с кислородом и превратился в CO_2 при высокой температуре (800°C), количество углерода можно определить косвенно с помощью инфракрасного анализатора диоксида углерода с точностью до 0.01 мг. Общее количество кокса (M) представляет собой сумму количеств кокса всех небольших сегментов трубки. Погрешность общего количества кокса (ΔM) была оценена в ±0.045 мг по уравнению (2):

$$\Delta M = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}(\Delta m_i)^2}, \quad (2)$$

где i представляет номер сегмента; Δm_i – погрешность количества кокса каждого сегмента.

Морфология поверхности и элементный анализ отложений кокса были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ с ЭДС, Hitachi S-4800). После того, как сегменты трубки были высушены в вакууме при 100°C в течение 1 ч, одна сторона сегмента была отшлифована до тех пор, пока внутренняя стенка другой стороны полностью не обнажилась. Следует отметить, что в процессе шлифования внешняя стенка сегмента охлаждалась водой. Затем может быть проведен анализ СЭМ/ЭДС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воспроизводимость результатов. Экспериментальная надежность термического окисления кокса может быть продемонстрирована с помощью двух серий экспериментов с различными длинами нагреваемых трубок. На рис. 3 показано распределение локального кокса по нагретой трубке. Результаты каждой группы экспериментов при одинаковых рабочих условиях хорошо согласуются. Так,

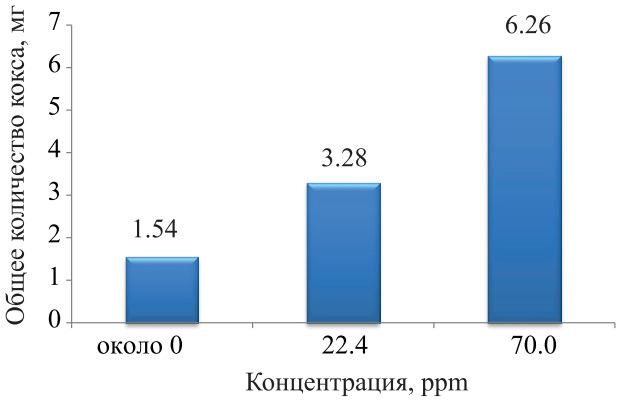


Рис. 4. Общее количество кокса при различных исходных концентрациях растворенного кислорода.

например, для группы 2 максимальная разница в количестве локального кокса по длине трубки составляет 0.075 мг/см^2, а относительное отклонение общего количества коксования составляет 4.42.

Влияние исходной концентрации растворенного кислорода. Зависимость количества отложений кокса от концентрации растворенного кислорода при термическом окислении представлено на рис. 4–7. Как показано на рис. 4, при снижении начальной концентрации растворенного кислорода с 70.0 до 22.4 ppm (и почти до 0 ppm) общее количество кокса снизилось на 47.6 и 75.4%: с 6.26 до 3.28 мг и 1.54 мг. Результаты показывают, что снижение начальной концентрации растворенного кислорода может замедлить процесс осаждения.

В табл. 3 представлен механизм термического окислительного коксования авиационного керосина [25]. В процессе автоокисления жидкого углеводородного топлива растворенный кислород (O_2) реагирует с углеводородным топливом (RH) или свободным радикалом ($R^{\cdot}$) с образованием свободных радикалов гидропероксида ($RO_2^{\cdot}$). Затем частицы гидропероксида (RO_2H) в жидком углеводороде инициируют цикл термического автоокисления, который в конечном итоге, после серии реакций, приводит к термически окисленному закоксовыванию. Следовательно, исходная концентрация растворенного кислорода определяет количество гидропероксидов, что дополнительно влияет на количество отложений кокса при термическом окислении. Однако термически окисленный кокс не удаляется полностью, когда он находится в почти нулевом состоянии, и это явление можно объяснить самопроизвольной реакцией гидропероксидов по другому механизму [12].

Распределение количества кокса вдоль трубки при различных начальных концентрациях растворенного кислорода показано на рис. 5. Видно, что меньшая начальная концентрация растворенного кислорода приводит к меньшему количеству кокса при термическом окислении. При отсутствии растворенного кислорода поверхностное осаждение было незначительным по всей длине трубки по сравнению с двумя другими условиями, без пика возле входа или выхода трубки.

На рис. 6 представлены СЭМ-изображения термически окисленного кокса при осевом поло-

Таблица 3. Механизм термического окислительного коксования авиационного керосина [25]

№	Реакция	№	Реакция
1	$RH \rightarrow R^{\cdot} + H^{\cdot}$	11	$RO^{\cdot} + RO^{\cdot} \rightarrow ROH + R = O_{aldehyde}$
2	$RH + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HOO^{\cdot}$	12	$RO^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \rightarrow RO_2H + R = O_{ketone}$
3	$RO_2H \rightarrow RO^{\cdot} + OH^{\cdot}$	13	$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \rightarrow ROOOOR$
4	$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$	14	$ROOOOR \rightarrow RO^{\cdot} + RO^{\cdot} + O_2$
5	$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow RO_2H + R^{\cdot}$	15	$RO^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow RH + R = O_{ketone}$
6	$RO_2H + RO_2H \rightarrow RO^{\cdot} + RO_2^{\cdot} + H_2O$	16	$RO^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow RH + R = O_{aldehyde}$
7	$OH^{\cdot} + RH \rightarrow H_2O + R^{\cdot}$	17	$RO^{\cdot} + RO^{\cdot} \rightarrow ROOR$
8	$RO^{\cdot} + RH \rightarrow ROH + R^{\cdot}$	18	$RO^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow ROR$
9	$RO^{\cdot} \rightarrow Rprime^{\cdot} + R = O_{ketone}$	19	$R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R_2$
10	$Rprime^{\cdot} + RH \rightarrow alkane + R^{\cdot}$	20	$RO_2^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + O_2$

жении x = 40–45 см на внутренней поверхности трубки. Как показано на рис. 6, отложения кокса имеют в основном аморфную хлопьевидную форму, соответствующую начальным концентрациям растворенного кислорода 22.4 и 70 ppm. По мере увеличения начальной концентрации растворенного кислорода диаметр частиц кокса увеличивается. Кроме того, распределение коксовых отложений более компактное и равномерное. Однако в условиях кислородного голодания морфология кокса отличается от игольчатой структуры, что находится в согласии с работой [17].

Ингибирующий эффект деоксигенации топлива на закоксовывание при термическом окислении может быть дополнительно прояснен с точки зрения элементного анализа осажденных поверхностей при различных начальных концентрациях растворенного кислорода, выполненного по результатам энергодисперсионной системы (ЭДС), как указано в табл. 4.

Во всех трех случаях углерод составляет наибольшую долю. При насыщенном исходном растворенном кислороде количество углерода составляет 88.08%, тогда как эта величина составляет только 65.25% при начальной концентрации 22.4 ppm и 49.57% при почти нулевом исходном растворенном кислороде. Напротив, количество металлических элементов, таких как Fe, Cr и Ni, постепенно увеличивается с уменьшением объема растворенного кислорода; это означает более низкую степень покрытия отложений кокса на внутренней поверхности трубки, что дополнительно подтверждает ингибирующий эффект снижения исходной концентрации растворенного кислорода на осаждение углерода.

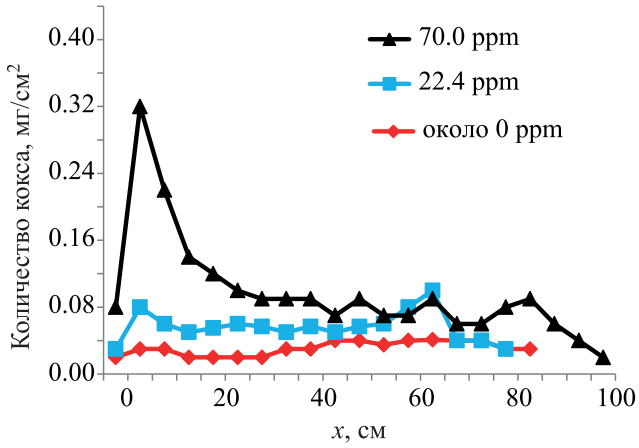


Рис. 5. Распределение количества кокса по длине трубки при различных исходных концентрациях растворенного кислорода.

Распределение температуры топлива и концентрации растворенного кислорода по длине трубки. Для дальнейшего изучения взаимосвязи количества кокса при термическом окислении и растворенного кислорода были измерены осевые изменения температуры топлива и концентрации растворенного кислорода вдоль трубки, что также являлось показателем потребления растворенного кислорода во время процесса реакции. Профили температуры топлива, температуры стенки и концентрации растворенного кислорода показаны на рис. 7 и 8.

Ранее на рис. 5 показано, что с введением насыщенного исходного растворенного кислорода происходит выброс количества кокса на входе в

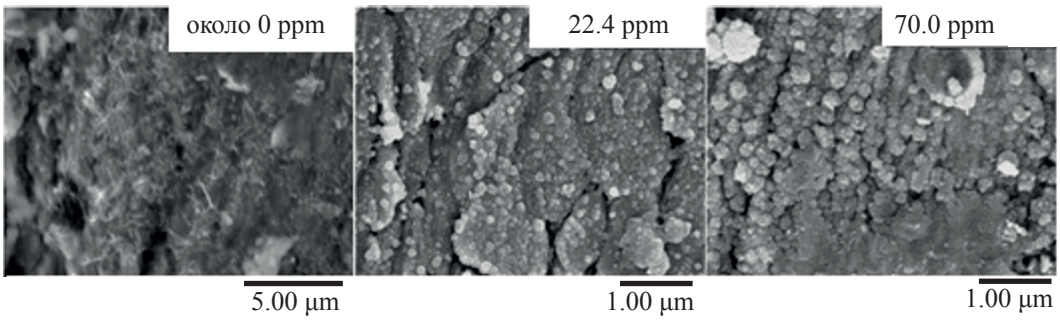


Рис. 6. СЭМ-изображения отложения кокса при различных исходных концентрациях растворенного кислорода.

Таблица 4. Элементный состав коксовых отложений при различных исходных концентрациях растворенного кислорода по результатам ЭДС

Начальная концентрация растворенного кислорода, ppm	Атомный процент элементов, %			
	C	Cr	Fe	Ni
70	49.57	11.23	35.47	3.73
22.4	65.25	15.44	19.31	0
около 0	88.08	4.96	6.18	0.78

трубку, а затем появляется первый пик. Это явление также наблюдалось в других исследованиях [6, 21], что можно объяснить взаимодействием большого градиента температуры и изменения пограничного слоя на входе. Как показано на рис. 7, по длине трубки повышаются как температура стенки, так и температура жидкости. Температура стенок у входа намного ниже, чем у средней и задней части трубки, но она быстро увеличивается от 50°C до примерно 400°C при $x \approx 20$ см с гораздо бóльшим температурным градиентом. Кроме того, достаточное количество растворенного кислорода также способствует образованию термически окисленнного кокса.

Из рис. 8 видно, что концентрация растворенного кислорода имеет тенденцию к снижению вдоль трубки. От входа до осевого положения около 20 см концентрация растворенного кислорода снижается с 70 ppm (насыщенный) до примерно 60 ppm при относительно низком расходе. Однако концентрация растворенного кислорода начинает резко падать через 20 см, и особенно при x = 40–50 см она снижается с 39.3 ppm до 4.5 ppm. После этого концентрация растворенного кислорода остается на низком уровне до тех пор, пока он полностью не израсходуется на выходе. Как показано на рис. 7, $T_{стенки}$ достигает 400°C примерно при x = 20 см, и поэтому относительно высокая $T_{стенки}$ может привести к быстрому потреблению растворенного кислорода. Хотя растворенный кислород почти исчерпан, прекурсоры кокса из поступающего потока не полностью расходуются и продолжают участвовать в реакции коксования, когда топливо течет по трубке. Кроме того, более высокая температура стенок и температура топлива на выходе также могут способствовать отложению кокса. Следовательно, небольшой пик появляется примерно в 80 см от выхода трубки, как показано на рис. 5. Можно обнаружить, что быстрое увеличение количества коксования на входе может быть связано с

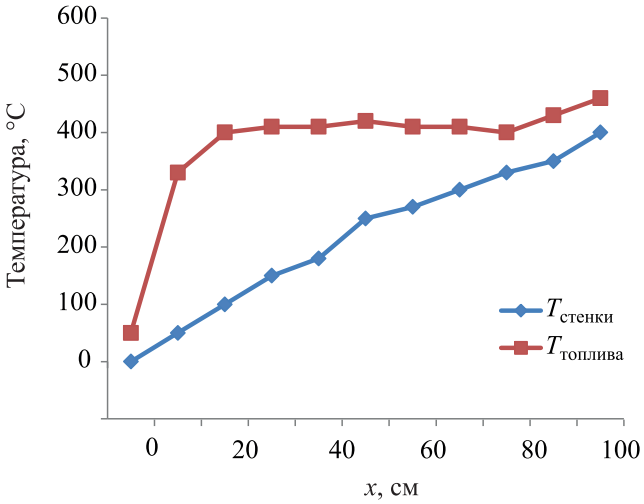


Рис. 7. Профили температуры основного топлива и температуры стенки вдоль трубы.

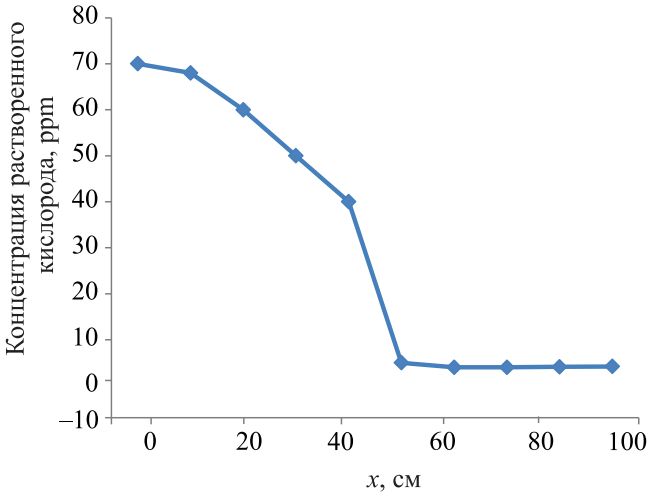


Рис. 8. Профиль концентрации растворенного кислорода вдоль трубки.

большим градиентом температуры и достаточным количеством растворенного кислорода, в то время как на выходе это в основном связано с прекурсорами кокса, образующимися на входе, а также с высокой температурой стенки и температурой топлива. Чувствительность коксования к концентрации растворенного кислорода и температуре различна на разных стадиях.

Таким образом, в работе была использована экспериментальная установка для термического окисления кокса китайского авиационного керосина RP-3 с системой деоксигенации и поточной системой измерения. Были изучены термически окисленный кокс при различных начальных концентрациях растворенного кислорода, а также распределения температуры стенки, температуры топлива и концентрации растворенного кислорода вдоль электрически нагреваемой трубки.

Результаты показывают, что снижение начальной концентрации растворенного кислорода в топливе может эффективно ингибировать образование отложений термически окисленного кокса. Морфология поверхности кокса состоит в основном из аморфных хлопьевидных частиц, но в условиях кислородного голодания большое количество кокса игольчатой формы. Кроме того, диаметр частиц и содержание углерода в отложениях кокса становятся больше при более высокой начальной концентрации растворенного кислорода. Результаты измерений показывают, что концентрация растворенного кислорода нелинейно уменьшается вдоль трубки, в то время как температура стенок и температура топлива повышаются, но с разной скоростью. Чувствительность термически окисленного кокса к концентрации растворенного кислорода и температуре различна в разных осевых положениях трубки. Количество кокса на входе в трубку увеличивается из-за большого температурного градиента и достаточного количества растворенного кислорода, в то время как образование термически окисленного кокса на выходе в основном связано с прекурсорами кокса, образующимися на входе в трубку, и высокой температурой стенки и температурой топлива.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Qin Huang, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6075-6681

Yu Chen, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7145-3873

Zewei Bao, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1684-7260

Quan Zhu, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5280-0320

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Национальным фондом естественных наук Китая (грант № 91641121).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bruening G.B., Chang W.S.* Cooled cooling air systems for turbine thermal management. In: ASME 1999 Int. Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, Indianapolis, 1999. https://doi.org/10.1115/99-GT-014
2. *Maurice L.Q., Lander H., Edwards T., Harrison W.E.* Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective // Fuel. 2001. V. 80. P. 747–756. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00142-3
3. *Venkataraman R., Eser S.* Characterization of solid deposits from the thermal-oxidative degradation of jet fuel // Int. J. Oil, Gas Coal Technol. 2008. V. 1, P. 126–137. https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2008.016735
4. *Parks C.M., Alborzi E., Blakey S.G., Meijer A.J.H.M., Pourkashanian M.* Density functional theory calculations on copper-mediated peroxide decomposition reactions: implications for jet fuel autoxidation // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 7439–7447. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00918
5. *Mi J., Ye D., Dai Y., Xie H., Wu D., Sun H., Guo Y., Fang W*. Strategically designed macromolecules as additives for high energy-density hydrocarbon fuels // Fuel. 2020. V. 270. P. 117433. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117433
6. *He M., Zhang Q., Liu X.* Fouling formed on SS316L tube surface from thermal oxidative degradation of exo-tetrahydrodicyclopentadiene // Appl. Therm. Eng. 2017. V. 118. P. 464–470. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.02.118
7. *Fu Y., Wen J., Tao Z., Xu G., Huang H.* Surface coking deposition influences on flow and heat transfer of supercritical hydrocarbon fuel in helical tubes // Exp.

Therm. Fluid Sci. 2017. V. 85. P. 257–265. https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2017.03.016

8. *Fu Y., Xu G., Wen J., Huang H*. Thermal oxidation coking of aviation kerosene RP-3 at supercritical pressure in helical tubes // Appl. Therm. Eng. 2018. V. 128. P. 1186–1195. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.09.101
9. *Zhao L., Liu J., Zhang X*. Influencing factors of autoxidation kinetics parameters of endothermic hydrocarbon fuels // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 8101–8109. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01506
10. *Alborzi E., Blakey S., Ghadbeigi H., Pinna C*. Prediction of growth of jet fuel autoxidative deposits at inner surface of a replicated jet engine burner feed arm // Fuel. 2018. V. 214. P. 528–537. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.006
11. *Alborzi E., Parks C.M., Gadsby P., Sheikhansari A., Blakey S.G., Pourkashanian M*. Effect of reactive sulfur removal by activated carbon on aviation fuel thermal stability // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 6780–6790. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04370
12. *Alborzi E., Gadsby P., Ismail M.S., Sheikhansari A., Dwyer M.R., Meijer A.J.H.M., Blakey S.G., Pourkashanian M*. Comparative study of the effect of fuel deoxygenation and polar species removal on jet fuel surface deposition // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 1825–1836. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03468
13. *Liu Z., Tang S., Li Z., Qin Z., Yuan S., Wang L., Wang L., Zhang X., Liu G*. An improved kinetic model for deposition by thermal oxidation of aviation hydrocarbon fuels // Fuel. 2019. V. 258. P. 116–139. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116139
14. *Zhu K., Tao Z., Xu G., Jia Z*. Surface deposition characteristics of supercritical kerosene RP-3 fuel within treated and untreated stainless-steel tubes. Part 1: Short thermal duration // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 2687–2693. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02889
15. *Qin Z., Liu Z., Wang L., Zhang X., Fu Y., Xu G., Liu G*. Synthesis and performance of a series of polyisobutylene-substituted succinic acid ester dispersants for reducing thermal oxidation deposition of jet fuel // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 5634–640. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00230
16. *Ervin J.S., Williams T.F*. Dissolved oxygen concentration and jet fuel deposition // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35ю P. 899–904. https://doi.org/10.1021/ie950378j
17. *Roan M.A., Boehman A.L*. The effect of fuel composition and dissolved oxygen on deposit formation from potential JP-900 basestocks // Energy Fuels. 2004. V. 18. P. 835–843. https://doi.org/10.1021/ef034050b
18. *Zabarnick S., Zelesnik P., Grinstead R.R*. Jet fuel deposition and oxidation: dilution, materials, oxygen, and temperature effects // J. Eng. Gas Turb. Power. 1996. V. 118. P. 271–277. https://doi.org/10.1115/1.2816588
19. *Spadaccini L.J., Huang H*. On-line fuel deoxygenation for coke suppression // J. Eng. Gas Turb. Power. 2003. V. 125. P. 369–377. https://doi.org/10.1115/1.1582497
20. *Heneghan S.P., Zabarnick S*. Oxidation of jet fuels and the formation of deposit // Fuel. 1994. V. 73 P. 35–43. https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90185-6
21. *Pei X., Hou L*. Effect of dissolved oxygen concentration on coke deposition of kerosene // Fuel Process Technol. 2016. V. 142. P. 86–91. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.029
22. *Jiang R., Liu G., Zhang X*. Thermal cracking of hydrocarbon aviation fuels in regenerative cooling microchannels // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 2563–2577. https://doi.org/10.1021/ef400367n
23. *Liu P., Zhang T., Zhou L., Chen Z., Li X*. Experimental and numerical analysis on flow characteristics and pyrolysis mechanism of hydrocarbon fuel with a novel online hybrid method // Energ. Convers. Manage. 2019. V. 198. P. 111817. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.029
24. *Ervin J.S., Williams T.F., Katta V.R*. Global kinetic modeling of aviation fuel fouling in cooled regions in a flowing system // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 4028–4036. https://doi.org/10.1021/ie960220e
25. *Alborzi E., Dwyer M.R., Parks C.M., Sheikhansari A., Mielczarek D.C., Zanganeh M., Meijer A.J.H.M., Blakey S.G., Pourkashanian M*. Construction of a reduced chemical kinetic mechanism for autoxidation of *n*-paraffinic solvent – A model for aviation fuel // Fuel. 2021. V. 294. P. 120170. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120170

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 909–925

УДК: 661.185+622.678.7+547(075.8)

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО НА ОСНОВЕ N-АЛКИЛИРОВАННОГО ГЛИЦИНА: ЭФФЕКТИВНАЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ БИОРАЗЛАГАЕМАЯ ПЕНООБРАЗУЮЩАЯ ДОБАВКА ДЛЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЛЛОИДНОГО ГАЗОВОГО АФРОНА

© 2021 г. Wenxi Zhu[1], Xiuhua Zheng[1,*]

[1] *School of Engineering and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing, 100083 China*
[*]*E-mail: xiuhuazh@cugb.edu.cn*

Поступила в редакцию 15 января 2021 г.
После доработки 10 сентября 2021 г.
Принята к публикации 3 ноября 2021 г.

Бурение с использованием бурового раствора на основе коллоидного газового афрона (CGA) является одним из наиболее перспективных методов бурения с отрицательным дифференциальным давлением, обладающим превосходными функциями, обеспечивающими закупоривание скважины и защиту пласта. Из-за ограничения, обусловленного низкой термостойкостью промышленных пенообразующих добавок, используемых на нефтяных месторождениях, исследования высокотемпературных буровых растворов CGA по-прежнему остаются первоочередной проблемой. В данном исследовании с использованием одностадийного метода была синтезирована биоразлагаемая пенообразующая добавка AGS-12 на основе глицина. В ходе исследования изучали поверхностную активность, пенообразование (25–150°C) добавки AGS-12 и высокотемпературные характеристики бурового раствора CGA на ее основе (120–150°C). Полученные результаты являются основанием для потенциального применения AGS-12 в качестве экологически чистой пенообразующей добавки в высокотемпературных буровых растворах CGA: 1. Продукт AGS-12 со степенью преобразования 87% был успешно синтезирован одностадийным методом, который можно проверить с помощью методов FT-IR и ^{1}H-NMR. Термогравиметрический анализ (TGA) показал, что добавка AGS-12 имела хорошую термическую стойкость в пределах 315°C. Кроме того, AGS-12 легко поддается биологическому разложению и полностью соответствует нормам сброса загрязняющих веществ нефтехимической промышленности первого уровня; 2. AGS-12 может снижать поверхностное натяжение воды, используемой для приготовления растворов, с 72.38 до 28.44 мН/м. Анализ основных параметров поверхностной активности показывает более высокую поверхностную активность добавки AGS-12 по сравнению с различными аминокислотными поверхностно-активными веществами; 3. Анализ с использованием гомогенизатора Уоринга показал, что пена, образованная добавкой 3% AGS-12; всегда имеет более высокий период полураспада и хорошее качество пены и более низкую интенсивность обезвоживания, чем у доступных на рынке пенообразователей, предназначенных для использования в пределах температурного диапазона до 150°C; 4. При температурах 120/140/150°C в буровом растворе CGA были успешно образованы афроны диаметром 10–150 мкм благодаря использованию добавки AGS-12 в качестве пенообразователя. Анализ реологических и фильтрационных свойств показал, что буровой раствор CGA на основе добавки AGS-12 представляет собой высокоэффективный буровой раствор с сильным истончением при сдвиге, высокой вязкостью и низкой фильтрационной проницаемостью.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество на основе глицина, пенообразующие свойства, высокотемпературная стойкость, буровой раствор с коллоидным газовым афроном (CGA)

DOI: 10.31857/S0028242121060162

В последнее время технология бурового раствора на основе коллоидного газового афрона (CGA) широко используется при бурении нефтеносных пластов с естественной трещиноватостью, истощенных залежей нефти и газа и других областей с низким давлением благодаря ее способности устранять повреждение пласта, опасные утечки, дифференциальный прихват и прочие проблемы, связанные с бурением [1–3]. Афроны, генерируемые поверхностно-активными веществами (ПАВ) и полимерами, представляют собой микропузырьки с размером частиц ~100 мкм, которые состоят из газового ядра, двух пленок ПАВ и вязкой водяной пленки. Уникальная структура позволяет афронам оставаться стабильными в течение длительного времени, а их прочность на сжатие в 10 раз выше, чем у обычных пузырьков [2, 4]. Тип и концентрация пенообразователей оказывают значительное влияние на устойчивость афронов, распределение пузырьков по размерам, реологию и способность регулировать фильтрацию буровых растворов CGA, особенно при высоких температурах [5, 6].

Высокая устойчивость афронов в процессе длительной и внутрискважинной циркуляции при высоких температурах – залог успешного применения буровых растворов CGA. По мере увеличения глубины бурения и температуры пласта большое внимание привлекли исследования стойкости бурового раствора к высоким температурам (≥150°C). Пенообразующая добавка является ключевым средством для генерации афронов. ПАВ, которые могут снижать поверхностное натяжение жидкости и образовывать межфазные пленки с достаточной прочностью и ударной вязкостью, используются в качестве пенообразующих добавок в буровых растворах CGA. Анионные ПАВ являются наиболее широко используемыми пенообразователями в буровых растворах CGA благодаря их высокой пенообразующей способности, умеренной цене и большому количеству источников [7, 8]. Однако плохая термическая стойкость является их недостатком. Например, было обнаружено, что первоначальное термическое разложение додецилсульфата натрия (SDS) происходило при температуре ниже 400 K (126.8°C), а при температуре 450 K (176.9°C) наблюдалась даже потеря массы на 30–40%. Серная кислота, полученная при термическом разложении SDS, вызывает незначительное загрязнение пластового флюида [9], поэтому в подавляющем большинстве отчетов о буровых растворах CGA на основе SDS их температурный предел составляет 120°C [10, 11]. Катионные ПАВ, такие как бромид гексадецилтриметиламмония (HTAB) и бромид цетилтриметиламмония (CTAB), а также неионогенное ПАВ X-100 тоже использовались в качестве вспенивающих добавок для приготовления буровых растворов CGA при температуре до 100°C [6, 7, 12]. Эти ПАВ не смогли обеспечить более высокую устойчивость пены и термостойкость, чем SDS. Более того, натуральные ПАВ, такие как Olea Europaea, а также полученные из корней *Seidlitzia Rosmarinus*, листьев хны, корней *Glycyrrhiza glabra* и листьев *Matricaria recutita*, были использованы для создания афронов, удовлетворяющих требованиям по защите окружающей среды [13–15]. В целом, большинство коммерчески доступных ПАВ, применяемых для производства буровых растворов CGA, не выходят за пределы существующих ограничений по высокой температуре. Исследования природных ПАВ по-прежнему находятся на начальной стадии и большинство из них проводится при комнатной температуре. Поэтому разработка новых экологически чистых ПАВ с высокой термостойкостью довольно актуальна.

Последние исследования показали, что цвиттер-ионное ПАВ (CAPB) генерирует более устойчивые афроны, чем анионное (SDS) и неионное (X-100) ПАВ [16]. Цвиттер-ионные ПАВ включают анионную и катионную группы в одной и той же гидрофильной части. Благодаря этому особому молекулярному строению они обладают высокой поверхностной активностью в широком диапазоне pH и температур за счет уменьшения электростатического отталкивания на поверхности мицелл, снижения критической концентрации мицелл и температуры Краффта [17–19]. Следовательно, применение цвиттер-ионного ПАВ в высокотемпературном буровом растворе CGA заслуживает изучения. Аминокислотное ПАВ, как разновидность цвиттер-ионного ПАВ, обладает высокой поверхностной активностью, низким раздражающим действием, биоразлагаемостью и бактериостатическим действием, что находит применение в производстве медицинских препаратов, косметических средств, продуктов питания и т. д. [20–26].

Несмотря на потенциальные преимущества аминокислотных ПАВ для буровых растворов

CGA, на сегодняшний день крайне мало известно об их пенообразующей способности и устойчивости пены, а также о том, как они будут действовать при высоких температурах. Поскольку амидная группа катионного фрагмента аминокислотных ПАВ подвержена гидролизу при высокой температуре (≥120°C), было выбрано ПАВ на основе алкильной аминокислоты, так как оно не содержит этой группы [27, 28].

В этом исследовании одностадийным методом было синтезировано ПАВ AGS-12 на основе N-алкилированного глицина, химическая структура которого была определена методами FT-IR и ^{1}H NMR. Были всесторонне изучены термическое разложение, биоразлагаемость, поверхностная активность и пенообразование AGS-12 (при температурах 25/120/140/150°C) с целью определения возможности его использования в качестве высокотемпературной и экологически чистой вспенивающей добавки для производства буровых растворов CGA. Наконец, был приготовлен буровой раствор CGA на основе AGS-12 и исследованы его устойчивость, реология и водоотдача при высоких температурах (120–150°C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Хлорацетат натрия и додециламин аналитической чистоты были приобретены у компании Aladdin (Шанхай, Китай). Гидроксид натрия (NaOH), карбонат натрия (Na_2CO_3) и безводный этанол коммерческого качества были приобретены у компаний Beijing Chemical Works и Beijing Yili Fine Chemicals Co., Ltd. Усилитель клейкости/стабилизатор пены EST, использованный в этом исследовании, представлял собой модифицированный крахмал. Подробные описания можно найти в наших предыдущих исследованиях [29]. CAB-35 был приобретен у компании Qingdao Yousuo Chemical Technologies, Inc. (Циндао, Китай). Бентонит для приготовления основного бурового раствора был получен от компании Weifang Boda Bentonite Co., LTD.

Синтез AGS-12. Добавку AGS-12 получали одностадийным способом в соответствии с уравнением (1). Додециламин (0.1 моль), растворенный в безводном этаноле (20 г), и NaOH (0.2 моль), растворенный в деионизированной воде (25 мл), смешивали при 80°C в течение 30 мин с помощью мешалки при нагреве под действием магнитного поля (модель HJ-4A, Китай). Затем хлорацетат натрия (0.2 моль) растворяли в деионизированной воде (50 мл) и медленно добавляли по каплям в раствор перемешиваемой смеси. Поскольку реакция является эндотермической, температуру нагрева повысили до ~90–95°C, чтобы гарантированно обеспечить стабильное поддержание температуры системы во время реакции в пределах ~85–90°C. После добавления по каплям раствора хлорацетата натрия реакцию продолжали в течение 2 ч; в результате был получен продукт светло-голубого цвета, который очищали и фильтровали безводным этанолом, сушили при 60°C в течение 48 ч, а затем измельчали с получением конечного белого порошкообразного AGS-12. Пробу, использованную для анализа методом ^{1}H-NMR, перекристаллизовывали 3 раза. Средняя масса продуктов, приготовленных 5 раз, составил 36.85 г, а степень превращения продукта достигала 87%.

Характеристика AGS-12. Химическую структуру AGS-12 охарактеризовывали с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR) и ядерного магнитного резонанса ядра атома водорода ^{1}H-NMR. Спектральный анализ AGS-12 методом FT-IR был проведен с использованием анализатора Bruker VERTEX70 (Германия). Спектры ^{1}H-NMR анализировали на спектрометре

JNM-ECA600 (Япония) с использованием $CDCl_3$ в качестве растворителя. Для исследования термической стойкости AGS-12 в атмосфере азота при скорости нагрева 10°C/мин в диапазоне температур 30–600°C был использован дифференциальный термогравиметрический анализатор (модель TA Q5000, США).

Поверхностное натяжение. Измерения поверхностного натяжения свежеприготовленного раствора ПАВ проводили методом пластин Вильгельми с использованием автоматического измерителя поверхностного натяжения (модель DCAT21, Германия). Контрольный раствор для анализа готовили из 100 мл дистиллированной воды и 0.1 г AGS-12. Перед измерением раствора ПАВ было измерено поверхностное натяжение дистиллированной воды при 25°C, которое составило 72.38 мН/м.

Вспенивание и устойчивость пены. Пенообразующие свойства AGS-12 оценивали с использованием гомогенизатора Уоринга. Пенообразователь получали при комнатной температуре из 100 мл воды, 0.5% EST и 0.5–6% AGS-12 путем перемешивания при 10000 об/мин в течение 5 мин с использованием высокоскоростного гомогенизатора (модель WT-2000C, Китай). Регистрировали общий объем (V) пенообразователя. Из-за разницы плотностей между жидкой и газовой фазами под пеной под действием силы тяжести осаждалась жидкость. Время полураспада ($T_{1/2}$), которое является основной шкалой для количественной оценки устойчивости пены, определяли как время, необходимое для слива из пены 50 мл жидкости [10]. Чем больше период полураспада, тем устойчивее пена. Раствор для анализа пенообразования при высокой температуре был приготовлен с использованием 3.5% AGS-12 и 2% стабилизатора пены EST. После 16 ч выдержки в роликовой печи (hot rolling) (модель XGRL-4, Китай) раствор вынимали и перемешивали при 10000 об/мин в течение 5 мин, после чего измеряли объем, период полураспада и интенсивность обезвоживания пены. Качество пены (F_Q) определяли как произведение периода полураспада на объем пены. Кроме того, в качестве контрольной группы в тех же условиях, что и экспериментальная группа, был приготовлен пенообразователь, содержащий 1% CAB.

Применение CGA в буровых растворах. Базовый буровой раствор, приготовленный в этой работе, состоял из 3% бентонита и 0.2% Na_2CO_3. В 200 мл основного бурового раствора добавляли 2% стабилизатора пены EST и перемешивали при 8000 об/мин в течение 20 мин. Затем добавляли 3% AGS-12 и перемешивали при 10000 об/мин в течение 5 мин для получения бурового раствора CGA. Эксперименты по старению бурового раствора CGA проводили в роликовой печи (модель XGRL-4, Китай) путем выдержки при заданных температурах (120/140/150°C) в течение 16 ч. Для визуализации микропузырьков и изучения диаметра микропузырьков на основе метода, описанного Чжу и др. [11], использовали поляризационный микроскоп (модель OLYMPUS BX51) с камерой CCD, подключенной к компьютеру. Анализ свойств бурового раствора проводили в соответствии со спецификациями Американского института нефти (API) и китайским стандартом GB/T 16783.1-2014. Для исследования реологических свойств буровых растворов CGA использовали шестискоростной вискозиметр (модель ZNN-D6) и вискозиметр Брукфильда DV-2. Регистрировали реологические параметры, включая вязкость при низкой скорости сдвига (LSRV) при 0.3 об/мин, скорость сдвига и напряжение сдвига. Исследование фильтрационных свойств бурового раствора проводили с использованием фильтровальной установки (модель SD-6) при давлении 100 psi (0.69 МПа), при этом регистрировали объем потери жидкости за 30 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика AGS-12. *FT-IR*. На рис. 1 показан ИК-спектр с Фурье-преобразованием для добавки AGS-12. Пик поглощения, наблюдаемый при 2915 см$^{-1}$, был отнесен к валентным колебаниям связи C–H радикала $–CH_3$. Пик поглощения при 2850 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи C–H насыщенной углеводородной цепи ($–CH_2$). В отличие от карбоновой кислоты (–COOH), сопряжение и вибрационное связывание карбоксилата происходило после того, как ионы металла заменили водород, что привело к исчезновению характерного пика карбоновой кислоты при ~1700 см$^{-1}$ ($\nu_{C=O}$). Два пика карбоксилата появляются при ~1400 и 1550–1650 см$^{-1}$ [30]. Поэтому пики поглощения при 1589 и 1436 см$^{-1}$ были приписаны асимметричному и симметричному валентному колебанию карбоксилата ($–COO^–$). Пик валентного

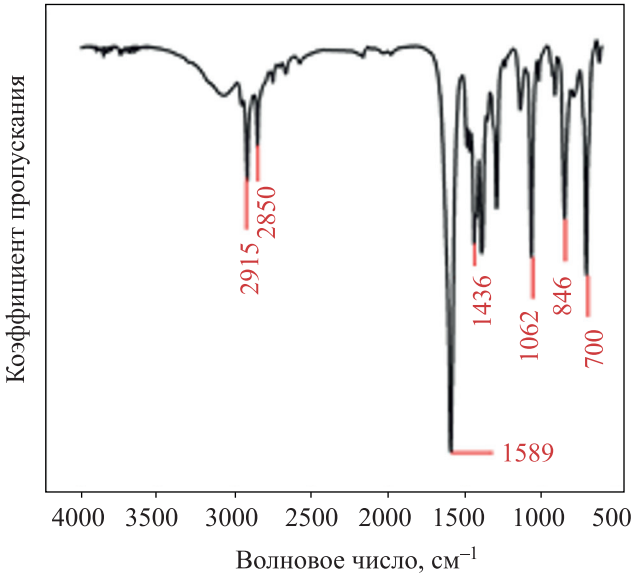


Рис. 1. ИК-спектр с Фурье-преобразованием для AGS-12.

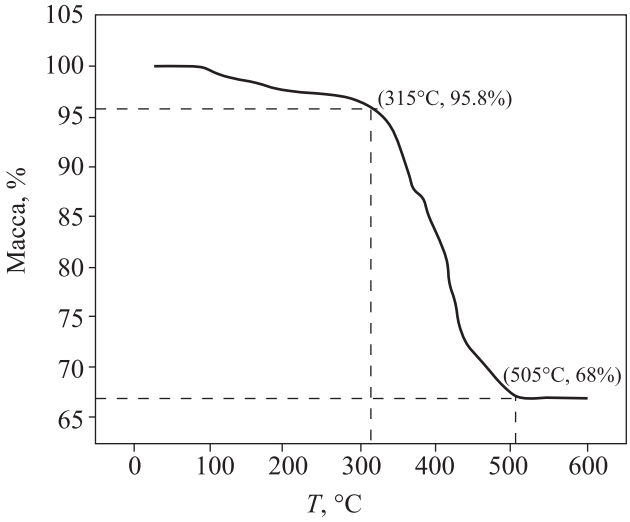


Рис. 2. Кривая TGA для AGS-12.

колебания связи C–N третичного амина появляется при 1062 см$^{-1}$. Волновые числа 846 и 700 см$^{-1}$ были характеристическими пиками радикалов $(–CH_2–)_n$ ($n < 4$) и $(–CH_2–)_n$ ($n > 4$), соответственно, что доказывает наличие в продуктах как короткоцепочечных, так и длинноцепочечных алканов.

Термогравиметрический анализ. TGA-тест используется для анализа термостойкости и термического разложения добавки AGS-12. Процент потери массы при повышении температуры показан на рис. 2. График TGA показал, что начальные тепловые потери происходили в диапазоне от 30 до 315°C, при этом наблюдалась потеря массы около 5%, а степень удержания пробы при 315°C была выше 95.8%. Потеря массы на этом этапе в основном была вызвана испарением свободной воды и связанной воды в продукте, что показало, что ПАВ AGS-12 термически стабильно даже при более высоких температурах. Основная потеря AGS-12 произошла в диапазоне 315–505°C из-за термического разложения длинноцепочечных алканов, при этом максимальная скорость разложения была достигнута при температуре 385°C. В диапазоне температур выше 505°C потеря массы почти не происходила, а степень удержания пробы при 600°C составила 67.4%. Измерение TGA показало, что ПАВ AGS-12 может применяться в различных областях, где требуется высокотемпературная стойкость.

Биоразлагаемость. Химическая потребность в кислороде (ХПК) и пятидневная биохимическая потребность в кислороде ($БПК_5$) являются важными показателями при измерении сложности биоразложения органических веществ. Значение биоразлагаемости Y было определено как ($БПК_5$/ХПК)×100. Согласно китайскому стандарту GB 8978-1996 «Нормы интегрированного сброса сточных вод», если $Y \geq 25.0$, выбросы бурового раствора легко разлагаются; если $25 > Y \geq 5$, выбросы разлагаются постепенно; если $Y < 5$ – выбросы трудно разлагаются. Результаты анализа показывают, что значение $БПК_5$ для AGS-12 составляет 50.2 мг/л, а значение ХПК составляет 146 мг/л. Таким образом, значение Y составляет 34.38, что указывает на то, что AGS-12 легко поддается биологическому разложению и полностью соответствует нормам сброса вторичных загрязнителей первого уровня нефтехимической промышленности.

Основные параметры ПАВ. Поверхностная активность – фундаментальное свойство ПАВ. Вещество, которое может образовывать достаточно прочную пленку на границе раздела жидкости, снижая при этом поверхностное натяжение жид-

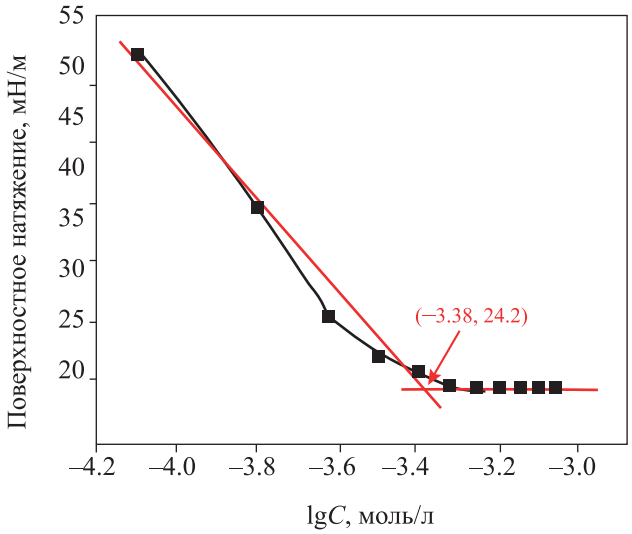


Рис. 3. Графики зависимости поверхностного натяжения ПАВ AGS-12 в водных растворах от логарифма мольной концентрации при комнатной температуре.

костей, обладает функцией вспенивания. Способность AGS-12 снижать поверхностное натяжение изучалась путем измерения и анализа основных параметров ПАВ.

Критическую концентрацию мицелл (CMC) ПАВ AGS-12 исследовали методом поверхностного натяжения, как показано на рис. 3. Область быстрого уменьшения поверхностного натяжения раствора по мере увеличения концентрации ПАВ называется предмицеллярной областью. Когда концентрация ПАВ достигает определенного значения, поверхностное натяжение начинает медленно уменьшаться или остается неизменным, эта область называется постмицеллярной областью. Между предмицеллярной и постмицеллярной областями существует явный экстремум, который принимается за критическую концентрацию мицелл (CMC) [31]. Соответствующее значение поверхностного натяжения при критической концентрации мицелл обозначено как γ_{CMC}. Чем ниже значения γ_{CMC} и CMC, тем выше поверхностная активность ПАВ. Из рис. 3 видно, что точка экстремума мицеллярной области AGS-12 находится при lg*C* = –3.38 моль/л, что соответствует поверхностному натяжению 24.20 мН/м. По мере увеличения концентрации AGS-12 поверхностное натяжение растворителя значительно снижалось с 72.38 до 24.20 мН/м.

В табл. 1 для сравнения показаны основные параметры поверхностной активности AGS-12 и некоторых новых синтетических ПАВ, указанных в справочных материалах. Из нее следует, что способность AGS-12 снижать поверхностное натяжение дистиллированной воды не ниже, чем у ПАВ контрольной группы.

Эффективность снижения поверхностного натяжения (pC_{20}) определяется как отрицательный логарифм концентрации ПВА, которая снижает поверхностное натяжение растворителя на 20 мН/м [20]. Чем больше значение pC_{20}, тем выше эффективность ПВА в снижении поверхностного натяжения. pC_{20} у AGS-12 составляет 4.10, что намного выше, чем у других описанных ПАВ – N-ацилфенилаланина натрия (1.6), N-додециласпарагиновой кислоты (3.34) и N-лаурил-β-аминопропионата (0.64) [20, 32, 33]. Формула адсорбции Гиббса (2) и формула (3) используются для расчета насыщенной адсорбционной способности (Γ_{max}) и минимальной площади поверхности (A_{min}) молекул ПАВ на границе раздела газ–жидкость, соответственно [34]. Из табл. 1 видно также, что AGS-12 имеет относительно более высокое значение Γ_{max} (0.23 нмоль/см^2) и более низкое значение A_{min} (0.72 нм^2), что указывает на то, что молекулы этого ПАВ расположены более близко на границе раздела газ–жидкость. Плотное расположение ПАВ способствует образованию жидкой пленки с более высокой эластичностью, что создает пузырьки с более высокой устойчивостью [16]. Согласно формуле (4) стандартная свободная энергия Гиббса (ΔG_{mic}) рассчитывается как отрицательное значение, которое

Таблица 1. Параметры поверхностной активности AGS-12 и других новых синтетических поверхностно-активных веществ, приведенных в справочных материалах

Проба	CMC, ммоль/л	γ_{CMC}, мН/м	pC_{20}	Γ_{max}, нмоль/см^2	A_{min}, нм^2	ΔG_{mic}, кДж/моль
AGS-12	0.414	24.20	4.10	0.23	0.72	–28.91
MTS [35]	3.320	41.04	–	0.15	1.08	–24.11
NDAA [20]	1.255	32.92	3.34	0.19	0.88	–33.10

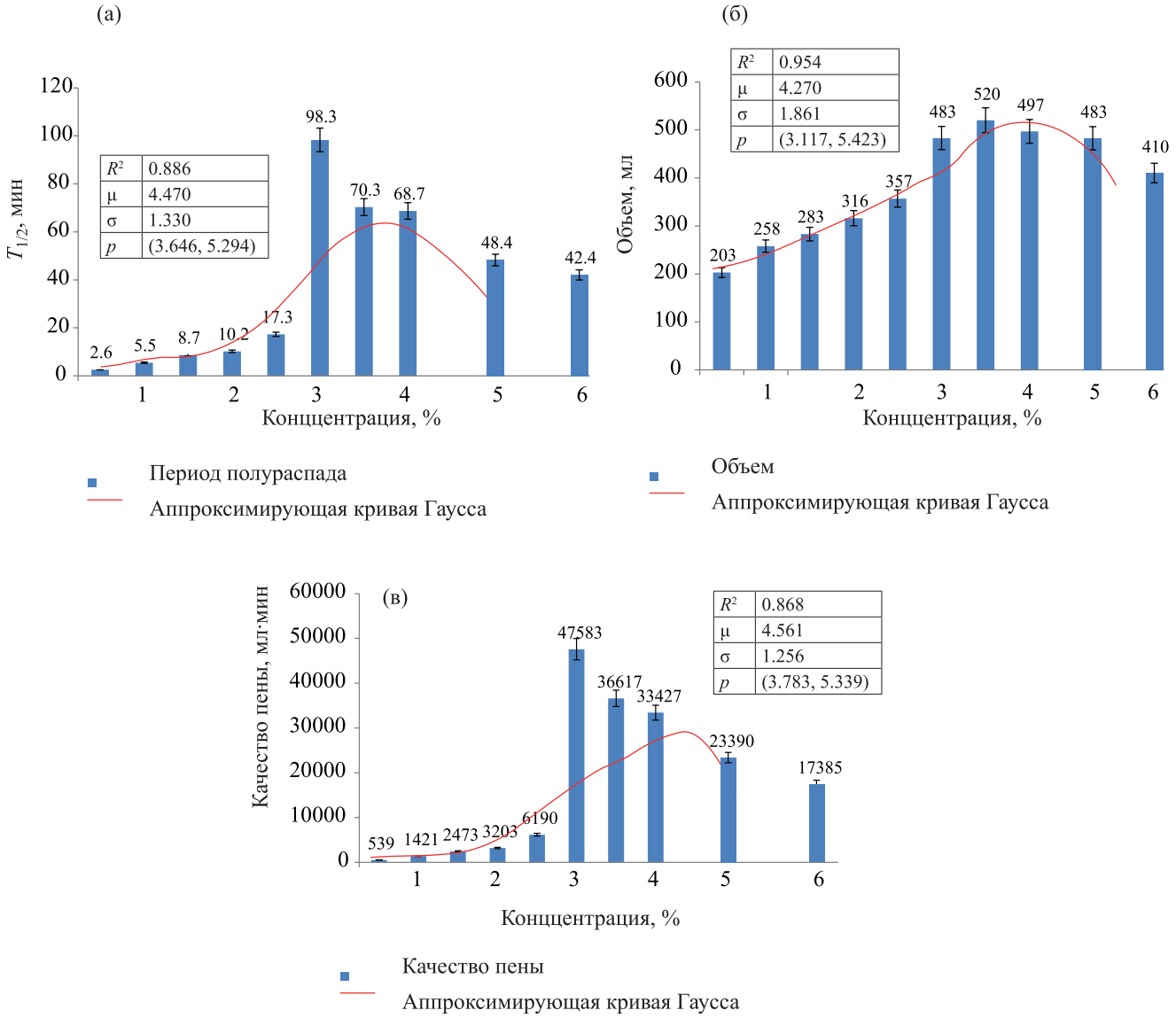


Рис. 4. Пенообразующие свойства растворов AGS-12 в зависимости от концентрации ПАВ: (а) – период полураспада; (б) – объем пены; (в) – качество пены.

указывает на то, что процесс мицеллообразования в растворе является самопроизвольным.

$$\Gamma_{\max} = -\frac{1}{2.303nRT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \ln C}\right)_T, \quad (2)$$

$$A_{\min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{\max}}, \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{mic}} = RT \ln\left(\frac{\text{CMC}}{55.5}\right), \quad (4)$$

где n представляет количество частиц на границе раздела, для цвиттер-ионных ПАВ n равно 2; R – молярная газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль·K); T – термодинамическая температура, равная 298.15 K; $(\partial\gamma/\partial \lg C)_T$ – наклон изотермы поверхностного натяжения, когда концентрация близка к CMC; N_A – постоянная Авогадро, равная 6.02×1023 моль$^{-1}$.

Влияние концентрации ПАВ на пенообразующие свойства AGS-12 при комнатной температуре было проанализировано с использованием гомогенизатора Уоринга. На рис. 4 показано изме-

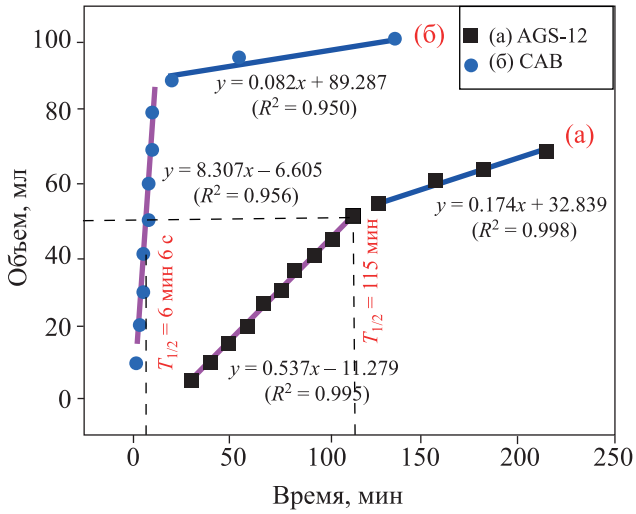


Рис. 5. Кривые интенсивности обезвоживания AGS-12 и CAB при комнатной температуре.

нение показателей пенообразования в зависимости от концентрации AGS-12, включая объем пены (V), период полураспада ($T_{1/2}$) и качество пены (F_Q) AGS-12. Каждая группа была протестирована по 3 раза.

Из рис. 4а можно видеть, что период полураспада AGS-12 с увеличением концентрации сначала увеличивался, а затем уменьшался. При низкой концентрации ПАВ его свободная концентрация истощается из-за его адсорбции на частицах, поэтому молекулы ПАВ не могут обеспечить устойчивость пены. С увеличением концентрации AGS-12 на поверхности раствора объединяется большее число молекул ПАВ и увеличивается адсорбционная способность, что способствует образованию более плотной вязкоупругой поверхностной пленки и повышению устойчивости пены [9, 36]. Период полураспада пенного раствора AGS-12 достиг максимального значения 98.3 мин при концентрации 3%, что намного выше, чем у CAB (6.27 мин), SDS (186 с), LAS (180 с), AOS (245 с) и других доступных на рынке ПАВ, предназначенных для нефтяных промыслов [37]. Была доказана превосходная устойчивость пены у пенообразователя AGS-12. При непрерывном увеличении концентрации AGS-12 от 3.5 до 5% содержание жидкости в пене уменьшалось, хрупкость поверхностной пленки увеличивалась, а устойчивость пены снижалась. Данные, представленные на рис. 4а, аппроксимируются уравнением Гаусса. Точность приближения (R^2) составляет 0.886, математическое ожидание (μ) и дисперсия (σ) составляют 4.47 и 1.33 соответственно. Следовательно, 95%-ный доверительный интервал концентрации AGS-12 составляет 3.646~5.294%.

Из рис. 4б видно, что с повышением концентрации AGS-12 объем пены сначала увеличивался, а затем уменьшался. Пенообразователь, содержащий 3.5% AGS-12, имеет наибольший объем пены – 520 мл. При концентрации выше 3.5% пенообразование AGS-12 постепенно снижалось. Как показали предыдущие исследования, более высокая концентрация ПАВ затрудняет процесс вспенивания, поскольку повышенная вязкость препятствует образованию пузырьков [38]; 95%-ный доверительный интервал концентрации AGS-12 на рис. 4б составляет 3.117–5.423%. Учитывая всестороннюю пенообразующую способность и устойчивость пены, качество пены (F_Q) пенообразователя с различными концентрациями AGS-12 показано на рис. 4в. Видно, что AGS-12 имеет низкое значение F_Q при концентрации ниже 2.5%. При концентрации 3% AGS-12 значение F_Q быстро увеличивалось до 47583 мл·мин, что было намного выше, чем у SDS (2790 мл·мин), CAB (3173 мл·мин) и AOS (4083 мл·мин) [37]. Затем с увеличением AGS-12 значение F_Q постепенно уменьшалось. 95%-ный доверительный интервал концентрации AGS-12 на рис. 4в составляет 3.783–5.339%. Таким образом, рекомендуемая концентрация AGS-12 для его использования в качестве пенообразователя составляет 3–5.5%, а в этом исследовании она была оптимизирована до 3%.

На рис. 5 показано изменение объема обезвоживания пены AGS-12 при концентрации 3% во времени. Интенсивность обезвоживания коммерческого цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества CAB также тестировали в качестве контрольной группы. В целом интенсивность обезвоживания AGS-12 намного ниже, чем у контрольной группы. Объем обезвоживания AGS-12 линейно зависит от времени. Весь процесс обезвоживания можно разделить на два этапа. Перед осаждением 50 мл жидкости (период полураспада) интенсивность обезвоживания AGS-12 составляла 0.537 мл/мин, в то время как у CAB она составляла 8.307 мл/мин. После осаждения 50 мл содержание

Таблица 2. Пенообразование AGS-12 и CAB после выдержки при 120/140/150°C в течение 16 ч

Параметры	Температура, проба					
	120°C		140°C		150°C	
	AGS-12	CAB	AGS-12	CAB	AGS-12	CAB
$T_{1/2}$, мин.	140	48	61	19	35	12
V, мл	195	300	200	325	210	365
F_Q, мл·мин	27300	14400	12200	6175	7350	4380
Интенсивность обезвоживания, мл/мин	0.344	1.186	0.920	2.969	2.508	4.267

воды в оставшейся пене в процессе обезвоживания уменьшалось. Разность плотности пены и окружающего газа уменьшилась, а интенсивность обезвоживания AGS-12 снизилась до 0.174 мл/мин.

Высокотемпературные вспенивающие свойства AGS-12. Растворы для оценки характеристик высокотемпературного пенообразования были приготовлены из 100 мл воды, 3% AGS-12 и 2% EST после нагревания при заданных температурах (120/140/150°C) в течение 16 ч. Пену, приготовленную с 1% CAB, использовали в качестве контрольной группы. Показатели пенообразования и кривые интенсивности обезвоживания AGS-12 и CAB при различных температурах показаны в табл. 2 и на рис. 6.

После выдержки при 120/140/150°C период полураспада AGS-12 увеличился на 192, 221 и 192%, соответственно, по сравнению с CAB, а качество пены увеличилось на 89.6, 97.6 и 67.8%, соответственно. Объем пены у AGS-12 был ниже, чем у CAB. Это произошло из-за более высокой кажущейся вязкости и более низкой текучести системы AGS-12, что также помогло замедлить интенсивность обезвоживания пены. Кривая интенсивности обезвоживания была аппроксимирована линейной аппроксимацией, при этом точность приближения (R^2) составляла от 0.964 до 0.998, что указывает на то, что наклон кривой может точно описывать интенсивность обезвоживания. Как показано в табл. 2, интенсивность обезвоживания AGS-12 снизилась на 71, 69 и 48.5% при 120/140/150°C по сравнению с CAB.

В заключение, по сравнению с коммерческим ПАВ, AGS-12 всегда имеет более высокий период полураспада, лучшее качество пены и более низкую интенсивность обезвоживания после высокотемпературного старения, что показало хорошую устойчивость пены AGS-12 и доказало целесообразность использования этой добавки в качестве высокотемпературного пенообразователя.

Высокотемпературные характеристики бурового раствора CGA на основе AGS-12. *Приготовление бурового раствора CGA на основе AGS-12 и наблюдение афронов.* Согласно стандарту API, выдержка в печи при указанной температуре в течение 16 ч может имитировать длительную высокотемпературную среду, с которой сталкивается буровой раствор в процессе циркуляции в стволе скважины. Для изучения возможности применения AGS-12 в качестве высокотемпературной вспенивающей добавки в буровых растворах CGA были исследованы реологические и фильтрационные свойства буровых растворов CGA на основе 3% AGS-12 после выдержки при 120/140/150°C в течение 16 ч. В процессе исследования наблюдались морфология и распределение афронов по размерам в буровых растворах CGA.

После выдержки при 120/140/150°C и образования афронов плотность бурового раствора снизилась с 1.03 г/см^3 до 0.72, 0.89 и 0.84 г/см^3, соответственно. Газовые пустоты в буровом растворе на основе AGS-12 при температуре 120/140/150°C составили 25, 30 и 21.7%, соответственно. На рис. 7 представлены микрофотографии афронов в буровых растворах CGA на основе AGS-12 после старения при различных температурах. Видно, что афроны в буровых растворах CGA независимы друг от друга. Снаружи газового ядра имеется толстая многослойная пленка, что хорошо согласуется со структурой афронов, выявленной в преды-

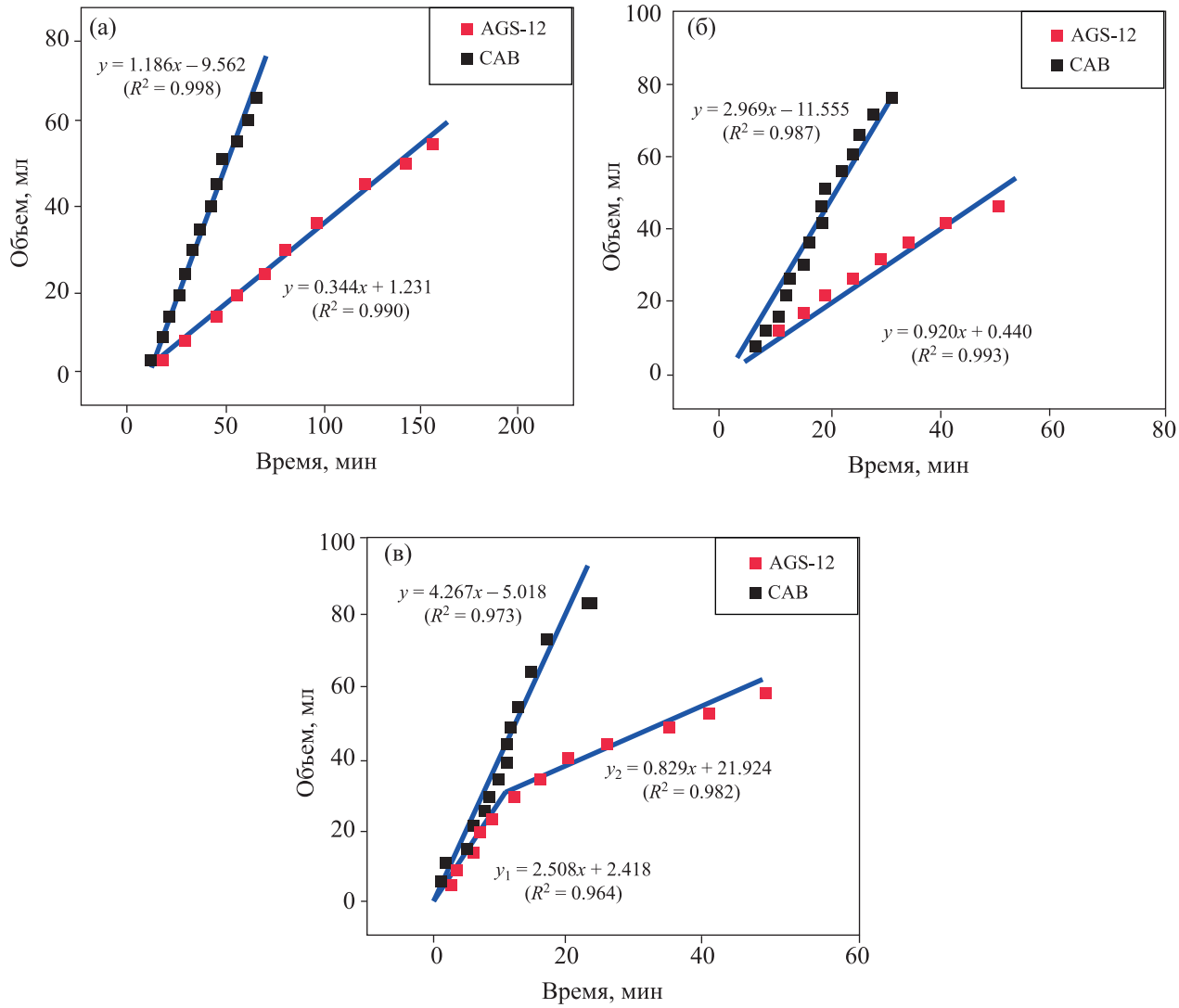


Рис. 6. Кривые интенсивности обезвоживания AGS-12 и CAB при высоких температурах, °C: (а) – 120; (б) – 140; (в) – 150.

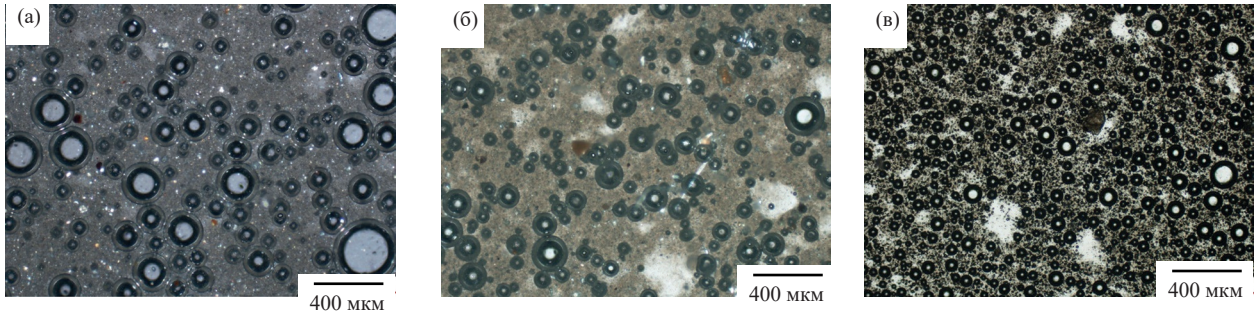


Рис. 7. Визуализация афронов в буровых растворах CGA, приготовленных с использованием AGS-12, при высоких температурах, °C: (а) – 120; (б) – 140; (в) – 150.

Таблица 3. Гранулометрический состав микропузырьков

Температура, °C	10–50 мкм, %	50–100 мкм, %	100–150 мкм, %	>150 мкм, %	Средний диаметр, мкм
120	6	27.1	32.3	34.6	135.6
140	3.2	45.5	32.7	18.6	109.7
150	12.4	60.3	18.8	8.5	87.7

дущих работах [7, 39]. Все данные подтверждают успешное приготовление бурового раствора CGA с использованием AGS-12 в качестве пенообразователя после высокотемпературного старения. Для измерения гранулометрического состава афронов использовалось программное обеспечение Nano Measurer. Микрофотографии показаны на рис. 7, а результаты измерения представлены в табл. 3. При увеличении температуры старения от 120 до 150°C средний диаметр афронов уменьшился со 135.6 до 87.7 мкм, а содержание афронов с размерами в диапазоне 10–150 мкм увеличилось с 65.4 до 91.5%. Это показало, что по мере увеличения температуры старения образовывалось больше мелких пузырьков, что соответствовало более высокой устойчивости афронов. Это может быть связано с тем, что с увеличением температуры старения вязкость бурового раствора снижается, и буровой раствор перемешивается более полно, что способствует образованию мелких пузырьков.

Кроме того, наблюдались микроскопические изображения афронов с течением времени при 150°C (рис. 8). Долговременная устойчивость афронов имеет большое значение для циркуляции бурового раствора в стволе скважины. В течение 4 ч наблюдения афроны оставались независимыми друг от друга. Толщина жидкой пленки немного уменьшилась, однако явного слияния пузырьков, границ Плато (Plateau borders) или схлопывания пузырьков не наблюдалось, что указывает на превосходную высокотемпературную устойчивость афронов, генерируемых AGS-12.

Реологические свойства. Реология и потеря жидкости являются основными свойствами буро-

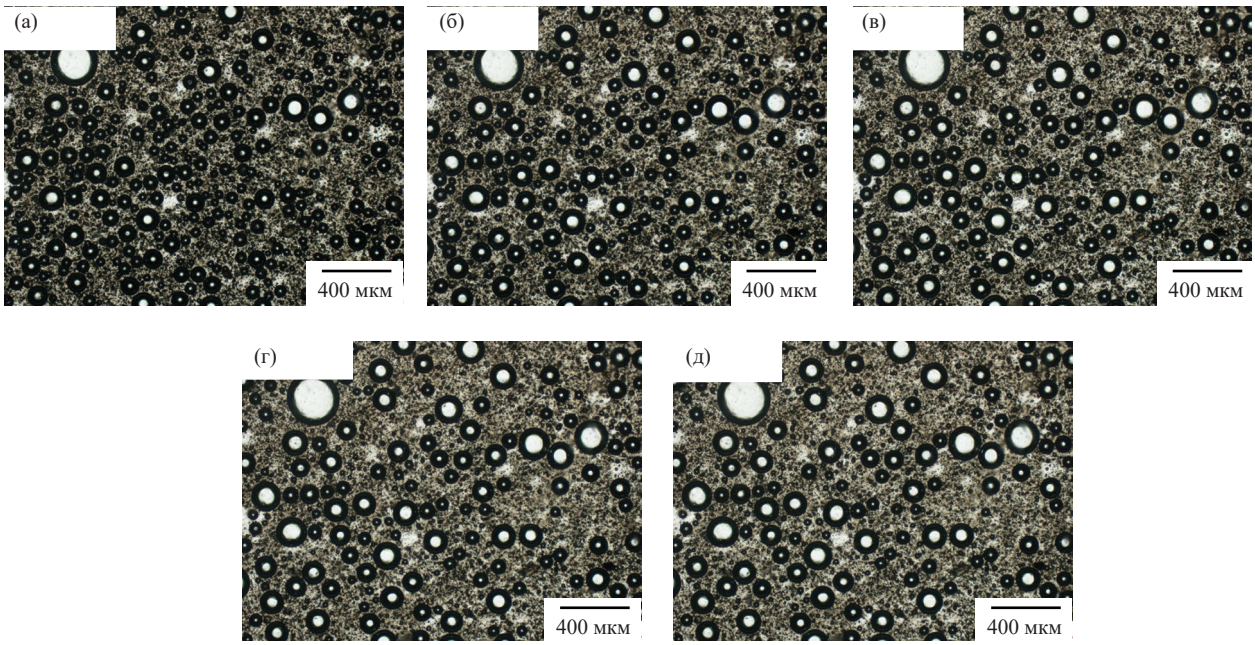


Рис. 8. Микрофотографии афронов в буровых растворах CGA, выдерживаемых при 150°C, меняются во времени: (а) – $t = 0$; (б) – $t = 1$ ч; (в) – $t = 2$ ч; (г) – $t = 3$ ч; (д) – $t = 4$ ч.

Таблица 4. Реологические параметры и водоотдача бурового раствора CGA при различных температурах старения

Температура, °C	LSRV, $\times 10^3$ сП	$A \cdot V$, мПа·с	Модель Гершеля–Балкли				Модель степенного закона		
			τ_0	n	K	R^2	n	K	R^2
120	234	112.5	5	0.27	16.9	0.99876	0.26	20	0.99857
140	136	103	20	0.36	6.7	0.99926	0.23	20	0.99191
150	116	108	12	0.35	8.6	0.99877	0.27	16	0.99612

вых растворов, которые имеют решающее значение для решения проблем, связанных с бурением, таких как перенос шлама, повышение скорости бурения и обеспечение безопасности в стволе скважины. Реологические свойства буровых растворов обычно описываются реологическими кривыми и реологическими параметрами, включая кажущуюся вязкость (AV), вязкость при низком сдвиге (LSRV) и индекс текучести (n), как показано в табл. 4 и на рис. 9. После высокотемпературного старения значение AV бурового раствора CGA на основе AGS-12 составляло более 100 мПа·с и меньше зависело от температуры. Высокое значение AV способствует замедлению обезвоживания пены и повышению устойчивости афронов.

Вязкость при низкой скорости сдвига (LSRV) относится к вязкости жидкости, измеренной вискозиметром Брукфильда при 0.3 об/мин (0.1 $с^{-1}$). Чрезвычайно высокое значение LSRV является основным преимуществом буровых растворов CGA, благоприятно для переноса шлама и эффективной блокировке пор в пласте ствола скважины, предотвращая проникновение жидкости в пласт и повреждение пласта при низкой скорости сдвига. Как сообщалось ранее, LSRV системы бурового раствора CGA на основе SDS достигала 300 000 сП при комнатной температуре [11]. Однако при температуре 120 и 150°C она значительно снизилась и составила всего 15797 и 13997 сП, соответственно [11]. Как показано в табл. 4, LSRV бурового раствора CGA на основе AGS-12 достигает 234000 сП после выдержки при 120°C. Высокая температура в некоторой степени снизила LSRV, но она все еще может достигать 116000 сП при 150°C. Другими словами, после высокотемпературного старения значение LSRV бурового раствора CGA на основе AGS-12 оказался почти в 8–15 раз выше, чем у бурового раствора CGA на основе SDS. Улучшение значения LSRV при высоких температурах делает AGS-12 более подходящей добавкой для глубокого бурения пластов, чем SDS.

Графики зависимости вязкости от скорости вращения для бурового раствора CGA на основе AGS-12 при различных температурах старения показаны на рис. 9а. Было замечено, что при увеличении скорости вращения с 0.3 до 10 об/мин вязкость бурового раствора быстро снижалась, а затем при дальнейшем увеличении скорости вращения с 10 до 100 об/мин стабилизировалась, что указывает на то, что буровые растворы CGA на основе AGS-12 при различных температурах демонстрируют типичное разжижение при сдвиге. Разжижение при сдвиге – необходимое свойство высококачественных буровых растворов. Буровой раствор должен иметь низкую вязкость при высокой скорости для удобства перемешивания и закачки в забой. В процессе циркуляции бурового раствора к поверхности скорость сдвига в затрубном пространстве мала. В это время буровой раствор с высокой вязкостью способствует переносу шлама и очистке ствола скважины. В этом также заключается причина того, почему высокое значение LSRV выгодно для переноса шлама.

Большое количество исследований показало, что модель Гершеля–Балкли и модель степенного закона (Power-law model) подходят для описания реологических свойств жидкостей CGA, при этом индекс текучести (n) в реологических моделях использовался для качественного исследования прочности при сдвиговом разжижении. Для буровых растворов CGA, приготовленных с использованием различных типов ПАВ и стабилизаторов пены, существуют определенные различия в точности аппроксимации двух моделей. Для аппроксимации кривых зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига были применены модели степенного закона и Гершеля–Балкли (рис. 9, табл. 4). Резуль-

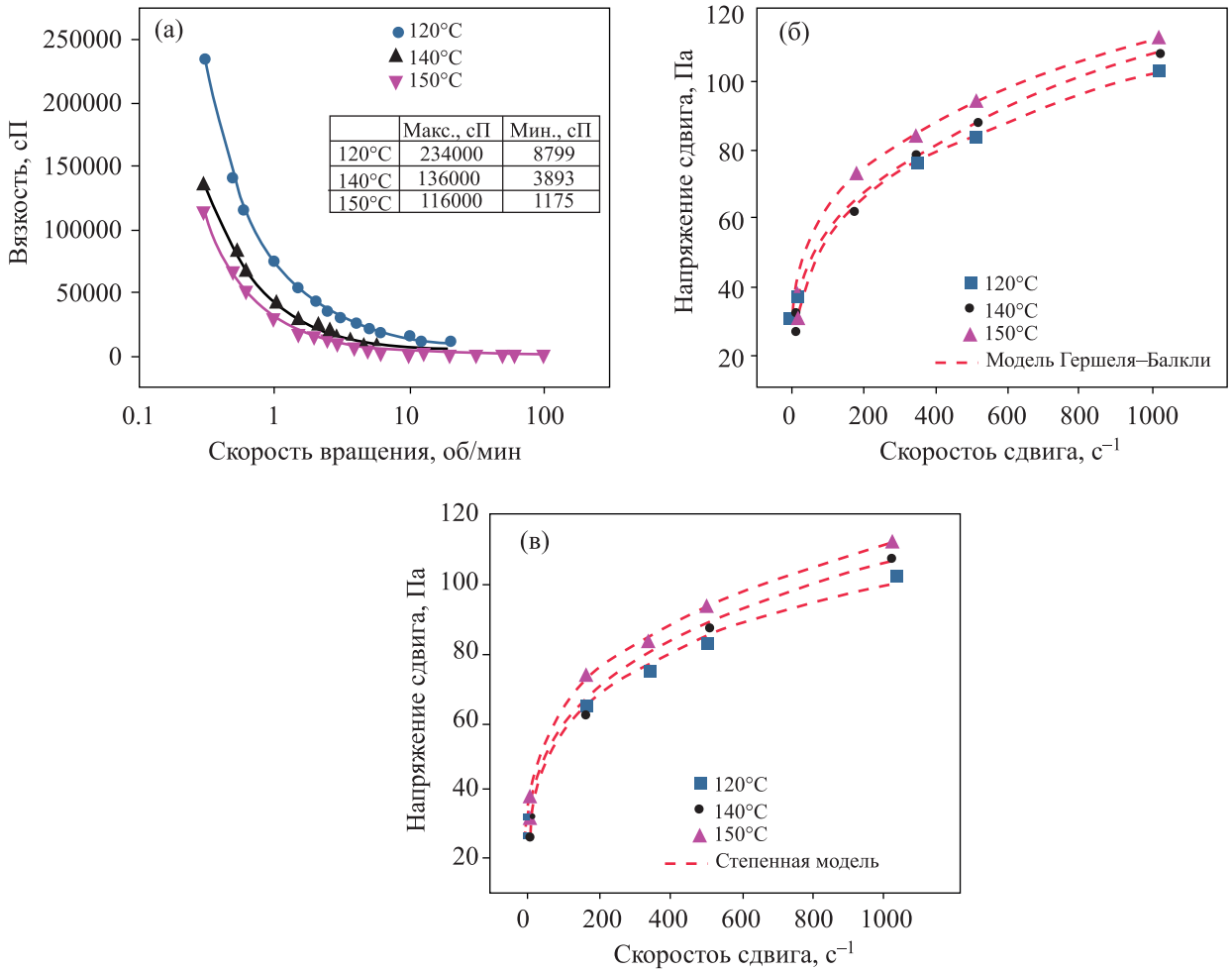


Рис. 9. Реологические кривые бурового раствора CGA на основе AGS-12 при различных температурах старения: (а) – кривые зависимости вязкости от скорости вращения; (б) – напряжение сдвига в зависимости от скорости сдвига с использованием модели Гершеля–Балкли; (в) – напряжение сдвига в зависимости от скорости сдвига с использованием модели степенного закона.

таты показывают, что точность приближения (R^2) модели Гершеля–Балкли находится между 0.99876 и 0.99926, что ближе к 1, чем у модели степенного закона (0.99191–0.99857). Это указывает на то, что модель Гершеля–Балкли лучше подходит для кривых зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для бурового раствора CGA с высокотемпературной выдержкой, приготовленного с использованием ПАВ AGS-12, а полученные реологические параметры имеют более высокую достоверность. После высокотемпературного старения буровой раствор CGA на основе AGS-12 сохраняет приемлемое значение n ($n < 0.7$) и более высокое значение K. Стоит отметить, что по сравнению с реологическими параметрами бурового раствора CGA на основе SDS при 150°C значение n уменьшилось на 33%, а значение K увеличилось в 7.4 раза. Как правило, для обеспечения хорошего сдвигового разжижения бурового раствора требуется более низкое значение n, а увеличение значения K также благоприятно сказывается на переносе выбуренной породы [40]. Следовательно, буровой раствор CGA, полученный с использованием AGS-12, показал превосходные реологические свойства после высокотемпературного старения.

Фильтрационные свойства. Процесс проникновения бурового раствора в поры ствола скважины под действием перепада давления называется поте-

	120°C	140°C	150°C
Эмпирическое уравнение	$y = 0.179x + 1.28$	$y = 0.187x + 1.52$	$y = 0.174x + 2.08$
R^2	0.99577	0.99258	0.99161

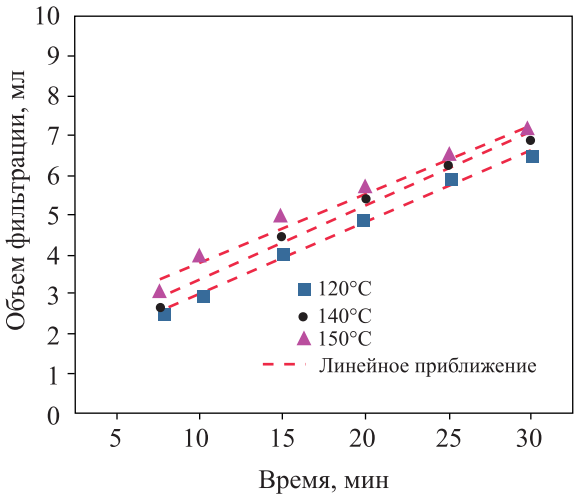


Рис. 10. Кривые зависимости фильтрации от времени и уравнение аппроксимации бурового раствора CGA на основе AGS-12 при различных температурах.

рей жидкости или фильтрацией. Широко известно, что чрезмерная потеря бурового раствора ведет к повреждению пласта и сложным внутрискважинным проблемам. Поддержание низкого объема потерь жидкости является важным показателем буровых растворов, который, согласно стандарту API, должен составлять менее 15 мл в течение 30 мин.

Результаты показывают, что буровой раствор CGA на основе AGS-12 может поддерживать очень низкий объем фильтрации (6.5–7.1 мл) и тонкую глинистую корку (<0.5 мм толщиной) в пределах 150°C, что свидетельствует о хорошей способности бурового раствора контролировать фильтрацию. По сравнению с потерями жидкости (~10 мл) у бурового раствора на водной основе, содержащего полимеры, указанные в работе Ма и др. [40, 41], буровой раствор CGA на основе AGS-12 дает более высокое преимущество при контроле фильтрации. Это связано с тем, что у обычных буровых растворов на водной основе глинистая корка, которая регулирует потерю жидкости, содержит только твердые частицы. В буровом растворе CGA афроны с высокой устойчивостью накапливаются вместе с твердыми частицами в передней части шлама, при этом фильтрационная проницаемость глинистой корки бурового раствора снижается. Качество глинистой корки во многом определяется объемом фильтрации. Таким образом, было зарегистрировано количество воды, прошедшей через глинистую корку в течение 30 мин, см. рис. 10. Точки на рисунках аппроксимированы прямыми линиями, а наклон аппроксимирующей линии характеризует скорость фильтрации глинистой корки (q, мл/мин). После высокотемпературного старения буровой раствор CGA на основе AGS-12 всегда поддерживает низкую скорость фильтрации, которая составила 0.179, 0.187 и 0.174 мл/мин при 120, 140 и 150°C, соответственно. Эта скорость фильтрации также ниже, чем у полимерного бурового раствора на водной основе (0.321–0.514 мл/мин), что подтверждает образование более плотной глинистой корки.

Таким образом, исходя из насущной потребности в высокотемпературных и экологически чистых вспенивающих добавках для процесса бурения нефтяных скважин, было приготовлено ПАВ на основе N-алкилированного глицина AGS-12 с хорошей термической стойкостью и легкой биоразлагаемостью. AGS-12 имеет высокую поверхностную активность, высокое значение насыщенной адсорбционной способности и низкое значение минимальной площади поверхности, что позволяет легко создавать более устойчивые пены. И при комнатной температуре, и после высокотемпературного старения добавка AGS-12 показала гораздо более высокое качество пены, чем коммерческие пенообразователи, что доказало возможность использования AGS-12 в качестве высокотемпературного пенообразователя. Учитывая качество пены, рекомендуемая концентрация AGS-12 составляет 3–5.5%, а предпочтительная концентрация – 3%.

Кроме того, был успешно приготовлен буровой раствор CGA, имеющий термостойкость 150°C, с использованием AGS-12 в качестве пенообразователя. Микропузырьки, генерируемые AGS-12, обладают превосходной высокотемпературной и долговременной стабильностью. Буровой раствор CGA на основе AGS-12 – это высокоэффективный буровой раствор с разжижением при сдвиге, высокой вязкостью жидкости и превосходными фильтрационными свойствами, который полностью соответствует стандартам API. Модель Гершеля–

Балкли является оптимальной моделью для точного прогнозирования его реологических свойств при высоких температурах. Все результаты подтверждают возможность применения ПАВ AGS-12 и бурового раствора CGA на основе AGS-12 при бурении глубоких скважин и бурении при низком давлении.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Wenxi Zhu, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0668-308X

Xiuhua Zheng, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3034-0407

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа была проведена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (грант № 41872184) «Свойства бурового раствора на основе коллоидного газового афрона и его механизм защиты от потерь бурового раствора и защиты пластов при разработке высокотемпературных геотермальных резервуаров».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pasdar M., Kamari E., Kazemzadeh E., Ghazanfari M.H., Soleymani M.* Investigating fluid invasion control by Colloidal Gas Aphron (CGA) based fluids in micromodel systems // J. Natural Gas Sci. Eng. 2019. V. 66. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.03.020
2. *Growcock F.B., Belkin A., Fosdick M., Irving M., O'Connor B., Brookey T.* Recent advances in aphron drilling fluid technology // SPE Drill. & Compl. 2007. V. 22. № 02. P. 74–80. https://doi.org/10.2118/97982-PA
3. *Shivhare S., Kuru E.* A study of the pore-blocking ability and formation damage characteristics of oil-based colloidal gas aphron drilling fluids // J. Petrol. Sci. Eng. 2014. V. 122. P. 257–265. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.07.018
4. *Pasdar M., Kazemzadeh E., Kamari E., Ghazanfari M.H., Soleymani M.* Insight into selection of appropriate formulation for colloidal gas aphron (CGA)-based drilling fluids // Petrol. Sci. 2020. V. 17. № 3. P. 759–767. https://doi.org/10.1007/s12182-020-00435-z
5. *Saxena A., Pathak A.K., Ojha K.* Synergistic Effects of Ionic Characteristics of Surfactants on Aqueous Foam Stability, Gel Strength, and Rheology in the Presence of Neutral Polymer // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 49. P. 19184–19191. https://doi.org/10.1021/ie502598s
6. *Khamehchi E., Tabibzadeh S., Alizadeh A.* Rheological properties of Aphron based drilling fluids // *Pet. Explor. Dev.* 2016. V. 43. № 6. P. 1076–1081. https://doi.org/10.1016/s1876-3804(16)30125-2
7. *Molaei A., Waters K. E.* Aphron applications – A review of recent and current research // Adv. Colloid Interface Sci. 2015. V. 216. P. 36–54. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.12.001
8. *Tabzar A., Arabloo M., Ghazanfari M.H.* Rheology, stability and filtration characteristics of Colloidal Gas Aphron fluids: Role of surfactant and polymer type // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 26. P. 895–906. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.07.014
9. *Saxena N., Pal N., Ojha K., Dey S., Mandal A.* Synthesis, characterization, physical and thermodynamic properties of a novel anionic surfactant derived from Sapindus laurifolius // RSC Adv. 2018. V. 8. № 43. P. 24485–24499. https://doi.org/10.1039/c8ra03888k
10. *Lv Q., Li Z., Li B., Li S., Sun Q.* Study of nanoparticle-surfactant-stabilized foam as a fracturing fluid // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 38. P. 9468–9477. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02197
11. *Zhu W., Zheng X., Li G.* Micro-bubbles size, rheological and filtration characteristics of Colloidal Gas Aphron (CGA) drilling fluids for high temperature well: Role of attapulgite // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2020. V. 186. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106683
12. *Bjorndalen N., Kuru E.* Physico-chemical characterization of aphron-based drilling fluids // J. Can. Pet. Technol. 2008. V. 47. № 11. P. 15–21. https://doi.org/10.2118/08-11-15-cs
13. *Tabzar A., Ghazanfari M.H.* Pore-scale analysis of filtration loss control by Colloidal Gas Aphron Nano-Fluids (CGANF) in heterogeneous porous media // Exp. Therm. Fluid Sci. 2016. V. 77. P. 327–336. https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2016.05.006
14. *Ahmadi M.A., Galedarzadeh M., Shadizadeh S.R.* Colloidal gas aphron drilling fluid properties generated by natural surfactants: Experimental investigation // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 27. P. 1109–1117. https://doi.org/10.1016/10.1016/j.jngse.2015.09.056
15. *Ahmadi M.A., Galedarzadeh M., Shadizadeh S.R.* Spotlight on the use of new natural surfactants in colloidal gas aphron (CGA) fluids: A mechanistic study // European Physical J. Plus. 2017. V. 132. P. 519. https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11792-1

16. *Keshavarzi B., Javadi A., Bahramian A., Miller R.* Formation and stability of colloidal gas aphron based drilling fluid considering dynamic surface properties // J. Petrol. Sci. Eng. 2019. V. 174. P. 468–475. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.11.057
17. *Danov K.D., Kralchevska S.D., Kralchevsky P.A., Ananthapadmanabhan K.P., Lips A.* Mixed solutions of anionic and Zwitterionic surfactant (Betaine): Surface-tension isotherms, adsorption, and relaxation kinetics // Langmuir. 2004. V. 20. № 13. P. 5445–5453. https://doi.org/10.1021/la049576i
18. *Hussain S.M.S., Kamal M.S., Fogang L.T.* Synthesis and physicochemical investigation of betaine type polyoxyethylene zwitterionic surfactants containing different ionic headgroups // J. Mol. Struct. 2019. V. 1178. P. 83–88. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.09.094
19. *Zhong Q.-L., Cao X.-L., Zhu Y.-W., Ma B.-D., Xu Z.-C., Zhang L., Ma G.-Y., Zhang L.* Studies on interfacial tensions of betaine and anionic-nonionic surfactant mixed solutions // J. Mol. Liq. 2020. V. 311. https://doi.org/10.1016/10.1016/j.molliq.2020.113262
20. *Shi Y., Wang J.* Synthesis and properties of n-dodecyl aspartic acid and its sodium salt // J. Surfactants Deterg. 2014. V. 17. № 6. P. 1133–1140. https://doi.org/10.1007/s11743-014-1617-y
21. *Pinazo A., Manresa M.A., Marques A.M., Bustelo M., Espuny M.J., Perez L.* Amino acid-based surfactants: New antimicrobial agents // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 228. P. 17–39. https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.11.007
22. *Joondan N., Jhaumeer-Laulloo S., Caumul P., Akerman M.* Synthesis, physicochemical, and biological activities of novel N-acyl tyrosine monomeric and Gemini surfactants in single and SDS/CTAB-mixed micellar system // J. Phys. Org. Chem. 2017. V. 30. № 10. e3675. https://doi.org/10.1002/poc.3675
23. *Fujii M., Inoue M., Fukami T.* Novel amino acid-based surfactant for silicone emulsification and its application in hair care products: a promising alternative to quaternary ammonium cationic // Int. J. Cosmetic Sci. 2017. V. 39. № 5. P. 556–563. https://doi.org/10.1111/ics.12414
24. *Csaki K.F.* Synthetic surfactant food additives can cause intestinal barrier dysfunction // Med. Hypotheses. 2011. V. 76. № 5. P. 676–681. https://doi.org/10.1016/j.mehy.2011.01.030
25. *Tan H., Xiao H.* Synthesis and antimicrobial characterization of novel L-lysine gemini surfactants pended with reactive groups // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. № 11. P. 1759–1761. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.01.079
26. *Xue C., Zhao H., Wang Q., Zhang K., Li Y.* Interfacial molecular array behaviors of mixed surfactant systems based on sodium laurylglutamate and the effect on the foam properties // J. Dispers. Sci. Technol. 2018. V. 39. № 10. P. 1427–1434. https://doi.org/10.1080/0193269.2017.1409634
27. *Zhao J., Dai C., Ding Q., Du M., Feng H., Wei Z., Chen A., Zhao M.* The structure effect on the surface and interfacial properties of zwitterionic sulfobetaine surfactants for enhanced oil recovery // RSC Adv. 2015. V. 5. № 18. P. 13993–14001. https://doi.org/10.1039/c4ra16235h
28. *Da C., Alzobaidi S., Jian G., Zhang L., Biswal S.L., Hirasaki G.J., Johnston K.P.* Carbon dioxide/water foams stabilized with a zwitterionic surfactant at temperatures up to 150 degrees C in high salinity brine // J. Petrol. Sci. Eng. 2018. V. 166. P. 880–890. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.071
29. *Zhu W., Zheng X.* The Development of a Modified Starch through Inverse Phase Emulsion Copolymerization and its Performance as a Filter Loss Reducer // Drilling Fluid & Completion Fluid. 2021. P. 27–34. https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-5620.2021.01.005
30. *Ruihua H., Chongxin G., Dongyan H.* Study on IR characteristics of carboxylic acid and their salts // J. of Anshan Teachers College. 2001. V. 3. № 1. P. 95–98. https://doi.org/10.3969/j.issn.1008-2441.2001.01.027
31. *Sulakhe S.P., Bhagwat S.S.* Synthesis and properties of a cationic surfactant based on amidoamine and glycerol // J. Surfactants Deterg. 2013. V. 16. № 4. P. 487–494. https://doi.org/10.1007/s11743-013-1436-6
32. *Jiang-Tao M., Wan-Xu W., Feng-Shou W., Wei Z.* Synthesis and properties of sodium N-acylphenylalanine surfactants // Applied Chemical Industry. 2020. V. 49. № 3. P. 592–596. https://doi.org/10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20200110.001
33. *Pei L., Xiao-Juan L., Lei W., Jie W., Shao-Yun M., Lin M.* Synthesis and application of a pH-responsive amino acid acidizing foaming agent // Fine Chemicals. 2019. V. 36. № 3. P. 442–448. https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20180504
34. *Dai S., Gong Y., Wang F., Hu P.* Synthesis and interface activity of a series of carboxylic quaternary ammonium surfactants in hydraulic fracturing // Geofluids. 2019. V. 2019. Article ID 4258643. https://doi.org/10.1155/2019/4258643
35. *Lijie S., Kaixin Y., Chunrui L., Yuzhao W., Changyao L., Baocai X.* Foam properties and ionic specific effects of myristoyl amino acid surfactants // Fine Chemicals. 2020. https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20200579
36. *Verma A., Chauhan G., Ojha K.* Synergistic effects of polymer and bentonite clay on rheology and thermal stability of foam fluid developed for hydraulic fracturing //

Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2017. V. 12. № 6. P. 872–883. https://doi.org/10.1002/apj.2125

37. *Huijing T., Dan Z., Denan C., Yachen L., Xiuhua Z.* Research on performance of foam agents for foamed cement used in high-temperature geothermal wells // Geology and Exploration. 2015. V. 51. № 6. P. 1181–1186. https://doi.org/10.13712/j.cnki.dzykt.2015.06.020
38. *Hirasaki G.J., Lawson J.B.* Mechanisms of foam flow in porous media apparent viscosity in smooth capillaries // Soc. Pet. Eng. J. 1985. V. 25. № 2. P. 176–190. https://doi.org/10.2118/12129-pa
39. *Sebba F*. Foams and biliquid foams-aphrons. New York: Wiley, 1987.
40. *Ma J., Xia B., Yu P., An Y.* Comparison of an emulsion- and solution-prepared acrylamide/amps copolymer for a fluid loss agent in drilling fluid // ACS Omega. 2020. V. 5. № 22. P. 12892–12904. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00665
41. *An Y., Jiang G., Qi Y., Ge Q., Zhang L.* Nano-fluid loss agent based on an acrylamide based copolymer “grafted” on a modified silica surface // RSC Adv. 2016. V. 6. № 21. P. 17246–17255. https://doi.org/10.1039/c5ra24686e

НЕФТЕХИМИЯ, 2021, том 61, № 6, с. 926–934

ПО МАТЕРИАЛАМ КОНФЕРЕНЦИИ

УДК 665.642:66.092-977

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ДЕСТРУКЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА В ПРОЦЕССЕ КРЕКИНГА ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

© 2021 г. Е. Б. Кривцов[1,*], Н. Н. Свириденко[1]

[1] *ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия*
[*]*E-mail: john@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 11 декабря 2020 г.
После доработки 2 июля 2021 г.
Принята к публикации 10 сентября 2021 г.

В работе представлены результаты крекинга высокосернистых природных битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений республики Татарстан при температуре 450°C и различной продолжительности процесса. Показаны характерные особенности изменения вещественного и группового составов продуктов крекинга и характер трансформации группового состава серосодержащих соединений масел в зависимости от условий крекинга. Установлены кинетические закономерности образования и деструкции производных бензо- и дибензотиотиофена в продуктах крекинга природных битумов. Показано, что при крекинге происходит разрушение крупных молекул (смол и асфальтенов) с образованием широкого набора низкомолекулярных серосодержащих соединений, попадающих в состав масел. Набор образующихся гомологов бензо- и дибензотиофена одинаков, однако скорости образования и деструкции сернистых соединений зависят от термической стабильности компонентов исходных битумов. Полученные данные позволяют существенно углубить понимание закономерностей превращений серосодержащих соединений тяжелого углеводородного сырья в термических процессах.

Ключевые слова: природный битум, сернистые соединения, крекинг, константа скорости

DOI: 10.31857/S0028242121060174

По мере истощения запасов легких и средних нефтей важным сырьевым источником для удовлетворения растущих потребностей в топливе становятся тяжелые высоковязкие нефти и природные битумы. Высокие показатели плотности и вязкости значительно увеличивают себестоимость их добычи, делают практически невозможной транспортировку по существующим нефтепроводам [1–4]. Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются высоким содержанием ароматических углеводородов, смолисто-асфальтовых веществ, высокой концентрацией металлов и сернистых соединений, повышенной коксуемостью. Основными способами получения дистиллятных фракций из тяжелого углеводородного сырья являются различные варианты крекинга. Разрушение молекул смол и асфальтенов приводит к образованию структурных фрагментов, содержащих атомы серы, которые обогащают продукты крекинга производными тиофена, что приводит к необходимости дальнейшего глубокого обессеривания полученных продуктов. Экономически обоснованной добыча и переработ-

ка тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов представляется возможной только благодаря развитию новых эффективных технологий [5–8]. При этом наиболее перспективны технологии, позволяющие не только получить дополнительное количество дистиллятных фракций, но и удалить значительную часть неуглеводородных компонентов из состава сырья [9–13].

Цель данной работы – расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистых битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений и установление закономерностей их образования и деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Характеристика объектов исследования***.** Объекты исследования – битумы Кармальского и Ашальчинского (КБ и АБ) месторождений республики Татарстан и масла, выделенные из продуктов их крекинга в различных условиях. Кармальский и Ашальчинский битумы являются особо высокосернистыми, смолистыми (табл. 1). Низкие значения отношений H/C (высокая степень водородоненасыщенности) свидетельствует о значительном содержании в объектах исследования циклических и ароматических структур. При практически одинаковых температурах начала кипения количество дистиллятных фракций в Кармальском битуме выше, чем в Ашальчинском.

Термический крекинг природных битумов. Эксперименты по термическому крекингу тяжелого углеводородного сырья проводили в автоклавах объемом 12 см^3. Масса навески природных битумов составляла 7 г. Крекинг проводили при температуре 450°C, продолжительность процесса составляла от 60 до 120 мин, схема установки представлена на рис. 1. При проведении экспериментов фиксировали массу реактора без образца и массу реактора с образцом, подготовленным к крекингу. После проведения термической обработки природного битума и охлаждения реактора осуществляли отбор газообразных продуктов. Их выход определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газов.

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

Показатель	АБ	КБ
Элементный состав, мас. %		
S	4.74	3.65
C	82.10	81.54
H	10.41	11.62
N	1.00	1.15
O	1.52	2.04
Вещественный состав, мас. %		
масла	67.6	70.3
смолы	26.2	24.5
асфальтены	6.2	5.2
Отношение H/C, отн. ед.	1.52	1.71
Фракционный состав, мас. %		
НК, °C	109	111
НК–200°C	4.6	6.7
НК–360°C	32.5	41.3

Жидкие же продукты крекинга переносили во взвешенный бюкс, реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как кокс.

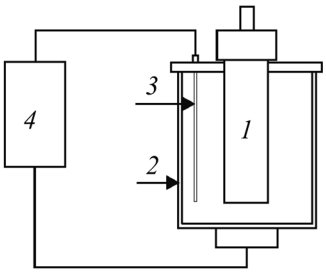


Рис. 1. Схема лабораторной установки крекинга углеводородного сырья: *1* – реактор, *2* – печь, *3* – термопара, *4* – блок управления.

Таблица 2. Материальный баланс продуктов крекинга битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений

Крекинг, мин	Выход, мас. %				
	газ	масла	смолы	асфальтены	кокс
Исходный КБ	0.0	70.3	24.5	5.2	0.0
КБ 60	0.6	66.2	27.4	4.8	1.0
КБ 80	0.9	68.6	23.7	5.4	1.4
КБ 100	1.8	72.9	17.9	5.4	2.0
КБ 120	14.2	65.2	11.6	2.6	6.2
Исходный АБ	0.0	67.6	26.2	6.2	0.0
АБ 60	0.4	70.4	20.7	7.4	1.1
АБ 80	0.8	70.3	20.1	7.4	1.4
АБ 100	1.0	70.2	19.7	7.3	1.8
АБ 120	2.6	68.9	18.0	7.1	3.4

Методики исследования. Определение содержания серы в исследуемых образцах проводили с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947–2002). Диапазон измерений массовой доли серы составляет от 0.0002 до 5 мас. %.

Анализ сернистых соединений жидких продуктов крекинга природных битумов проводили методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-фотометрическим детектором; линейное повышение температуры осуществляли от 50 до 290°С, скорость нагрева колонки – 4 град/мин. Для анализа использовали капиллярную колонку (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм); неподвижная фаза CR-5 толщиной 2.5 мкм. Качественный состав сернистых соединений определяли путем сравнения времен удерживания анализируемых компонентов с модельными серосодержащими соединениями (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и их гомологи), а также с литературными данными [14–17].

Плотность жидких продуктов крекинга определяли с помощью вибрационного измерителя плотности жидкостей ВИП-2МР согласно ГОСТ Р 50.2.075-2010.

Определение вещественного состава. Состав исходных битумов и жидких продуктов крекинга устанавливали по традиционной схеме: сначала определяли содержание асфальтенов в образце «холодным» методом Гольде; затем в полученных мальтенах определяли концентрацию смол адсорбционным способом, нанося анализируемый продукт на активированный силикагель АСК, помещая смесь в экстрактор Сокслета и последовательно вымывая углеводородные компоненты (масла) *н*-гексаном, а смолы – этанол-бензольной смесью 1:1.

Определение группового состава масел. Групповой углеводородный состав масел исходных битумов и продуктов их крекинга устанавливали с помощью тонкослойной хроматографии (СТО 1245–2011). Навеску исследуемого образца наносили на пластины с адсорбентом – широкопористым силикагелем СТХ-1А. В камеру для хроматографирования наливали смесь гексана («ч. д. а.», ОАО «Реактив», г. Новосибирск) и хлороформа («х. ч.», ЗАО «ЭКОС-1») в соотношении 95:5, после чего туда помещали пластинки с нанесенными пробами. Полноту хроматографического разделения определяли в камере под действием ультрафиолетового облучения (254 нм). Выделенные фракции насыщенных, моно-, би-, три- и полиаро-

Таблица 3. Групповой состав масел продуктов крекинга Кармальского и Ашальчинского битумов

Крекинг, мин	Содержание, мас. %			$\rho_{масел}$, г/см^3	Содержание углеводородов, мас. %				
					Н[a]	ароматические			
	масла	$S_{общ}$	$S_{сул}$			моно-	би-	три-	поли-
Исходный КБ	70.3	2.83	0.80	0.9065	24.9	9.3	5.8	18.2	12.1
КБ 60	66.2	2.37	0.43	0.9015	21.4	8.0	10.9	21.3	4.6
КБ 80	68.6	2.51	0.55	0.8997	21.8	7.9	11.7	21.6	5.6
КБ 100	72.9	2.63	0.61	0.8909	23.2	7.8	12.5	21.5	7.9
КБ 120	65.2	2.04	0.46	0.9063	21.0	7.2	7.4	19.6	10.0
Исходный АБ	67.6	3.70	1.26	0.9316	22.2	17.0	7.4	12.3	8.7
АБ 60	70.4	3.17	0.81	0.9302	24.8	13.0	10.9	11.5	10.1
АБ 80	70.3	3.14	0.83	0.9299	24.0	15.1	11.6	11.3	8.4
АБ 100	70.2	3.12	0.90	0.9297	23.4	16.2	12.4	11.1	7.9
АБ 120	68.9	3.12	0.94	0.9219	22.9	18.6	12.9	8.1	6.4

[a] Н – насыщенные.

матических углеводородов экстрагировали с пластинки хлороформом. Затем растворитель отгоняли, образцы сушили до постоянной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании проведенных ранее исследований [18–19] было установлено, что оптимальной температурой крекинга объектов исследования является 450°С. Результаты определения термической стабильности компонентов высокосернистых природных битумов представлены в табл. 2. Установлено, что при продолжительности процесса 60–100 мин основным типом протекающих реакций является термический крекинг молекул смол (содержание уменьшается на 25–27 отн. %) с преимущественным образованием масел. Увеличение продолжительности крекинга (до 120 мин) приводит к значительному изменению скоростей реакций, протекающих в системе. Скорость реакций крекинга масел становится больше скорости их образования из смол, в результате чего образуется большое количество газообразных продуктов. Конденсация асфальтенов в кокс протекает быстрее, чем конденсация смол в асфальтены. Стоит отметить, что при продолжительности крекинга КБ более 100 мин реакции газо- и коксообразования протекают намного интенсивнее, чем в случае АБ. Содержание смол снижается на 53% относительно исходного количества, увеличивается вклад вторичных реакций в состав продуктов – деструкции подвергаются масла, образовавшиеся при продолжительности процесса до 100 мин. Суммарный выход нецелевых продуктов (газ и кокс) составляет более 20 мас. %, что в три раза превышает подобные значения при крекинге АБ. Вероятно, это объясняется меньшей термической стабильностью компонентов исходного КБ и продуктов его крекинга, по сравнению с термической стабильностью компонентов АБ.

Результаты определения группового состава масел исходных битумов и продуктов крекинга представлены в табл. 3. Установлено, что в исходных маслах Кармальского битума преобладают фракции насыщенных и триароматических соединений, а Ашальчинского битума – насыщенные и моноароматические соединения. Снижение содержания полиароматических соединений при продолжительности крекинга КБ до 60 мин на 7.5 мас. % вероятно объясняется реакциями их кон-

Таблица 4. Содержание сернистых соединений в маслах продуктов крекинга Кармальского и Ашальчинского битумов

Крекинг, мин	Содержание, мас. %								
	$S_{общ}$	C_1БТ	C_2БТ	C_3БТ	(C_4+C_5)БТ	ДБТ	C_1ДБТ	C_2ДБТ	C_3ДБТ
Исходный КБ	2.83	0.03	0.28	2.03	3.31	0.31	1.01	2.27	2.45
КБ 60	2.37	0.02	0.21	1.72	3.41	0.62	1.66	2.17	1.21
КБ 80	2.51	0.02	0.22	1.76	3.34	0.54	1.47	2.28	1.59
КБ 100	2.63	0.04	0.46	1.85	2.74	0.41	1.38	2.27	2.59
КБ 120	2.04	0.26	0.94	1.62	2.25	0.26	0.93	1.07	1.27
Исходный АБ	3.70	0.01	0.56	2.94	6.07	0.48	1.37	1.26	0.35
АБ 60	3.17	0.11	1.17	2.85	3.72	0.20	1.48	1.86	1.50
АБ 80	3.14	0.12	1.25	2.78	3.69	0.21	1.44	1.69	1.37
АБ 100	3.12	0.12	1.26	2.62	3.64	0.21	1.39	1.60	1.14
АБ 120	3.12	0.14	1.29	2.87	3.57	0.20	1.17	1.49	0.93

денсации с образованием смол (табл. 2). Увеличение продолжительности термического воздействия на КБ до 100 мин приводит к увеличению содержания насыщенных, би-, три- и полиароматических структур в составе масел, вероятно вследствие попадания низкомолекулярных продуктов крекинга смол в масла. Крекинг КБ в течение 120 мин приводит к глубокой деструкции компонентов масел – снижается содержание насыщенных, моно-, би- и триароматических соединений и смол, продукты крекинга которых обогащают масла полиароматическим соединениями. Масла продуктов крекинга битума Ашальчинского месторождения (60–120 мин) обогащаются моно- и биароматическими соединениями. Снижение содержания три- и полиароматических соединений возможно объяснить как протеканием реакций крекинга с разрушением одного или двух ароматических циклов, так и протеканием реакций конденсации этих компонентов с последующим образованием кокса. Анализ данных, представленный в табл. 2 и 3 позволяет сделать вывод о том, что термическая стабильность компонентов битума Кармальского месторождения меньше, чем битума Ашальчинского месторождения.

На основании хроматографических данных по содержанию гомологов бензо- и дибензотиофена в маслах исходных битумов и продуктах их крекинга был произведен расчет группового состава сернистых соединений (табл. 4). Установлено, что различается исходное содержание гомологов бензо- (БТ) и дибензотиофена (ДБТ): в КБ суммарное содержание гомологов ДБТ больше, чем БТ (6.0 и 5.6 мас. % соответственно), в маслах АБ содержание гомологов ДБТ значительно меньше, чем БТ (9.6 и 3.5 мас. %). Среди идентифицированных групп СС в исходных маслах объектов исследования преобладают гомологи (C_4+C_5)БТ.

Согласно полученным данным, после термообработки (60 мин) в составе масел жидких продуктов крекинга битумов присутствуют в следовых количествах производные тиофена (Т) и основные группы гомологов БТ и ДБТ, вне зависимости от исходного содержания серы в образцах. Однако на изменение содержания различных групп гомологов СС влияет продолжительность крекинга и термическая стабильность смолисто-асфальтеновых компонентов исходных битумов. Термокрекинг КБ в течение 60 мин приводит к частичной деструкции C_2ДБТ и C_3ДБТ (на 4 и 51% относительно их содержания в исходном битуме), вероятно за счет

Таблица 5. Константы скоростей реакций образования и деструкции сернистых соединенй в процессе крекинга Кармальского и Ашальчинского битумов

Константа, $\times 10^{-3}$ с$^{-1}$	C_1БТ	C_2БТ	C_3БТ	(C_4+C_5)БТ	ДБТ	C_1ДБТ	C_2ДБТ	C_3ДБТ
КБ								
Образования	1.08	0.54	0.29	–	–	–	–	0.08
Деструкции	–	–	–	0.08	0.18	0.11	0.16	–
АБ								
Образования	0.13	0.04	–	–	0.02	–	–	–
Деструкции	–	–	0.01	0.10	–	0.04	0.07	0.11

реакций деалкилирования с образованием дибензотиофена и гомологов C_1ДБТ. Последующее (крекинг 60–120 мин) снижение содержания дибензотиофена и гомологов C_1ДБТ в жидких продуктах возможно объяснить реакциями деструкции одного из ароматических колец с образованием гомологов (C_1–C_3)БТ. При продолжительности процесса 60–100 мин происходит накопление гомологов C_3ДБТ в составе жидких продуктов крекинга (содержание увеличивается более чем в два раза), вероятно, за счет попадания серосодержащих фрагментов смол в состав масел [20], что подтверждается данными табл. 2 по материальному балансу продуктов крекинга битума. Увеличение продолжительности крекинга КБ до 120 мин приводит к снижению общего содержания гомологов БТ всего на 10%, тогда как содержание гомологов ДБТ уменьшилось на 41% относительно исходного количества. В составе жидких продуктов крекинга накапливаются простейшие гомологи БТ (C_1БТ и C_2БТ) – происходит увеличение как их абсолютного содержания, так и доли от общей суммы гомологов БТ и ДБТ (с 3% в исходном КБ до 14 % отн. в жидких продуктах крекинга КБ 120 мин).

Стоит отметить, что в интервале 100–120 мин значительно ускоряются реакции деструкции (увеличивается выход газа) и конденсации (увеличивается выход кокса) компонентов КБ. Как следствие, гомологи бензо- и дибензотиофена интенсивно вовлекаются в протекающие процессы. Вероятно, наиболее замещенные гомологи БТ (C_3БТ, (C_4+C_5)БТ) и ДБТ (C_2ДБТ и C_3ДБТ) теряют заместители (реакции деалкилирования) с образованием углеводородов C_1–C_4. Далее ароматические серосодержащие фрагменты могут участвовать в реакциях конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс, что приводит к снижению содержания $S_{общ}$ в маслах.

В процессе крекинга АБ (60–120 мин) происходит постепенное снижение суммарного содержания гомологов БТ в жидких продуктах на 18 отн. %. Закономерности изменения содержания гомологов БТ не отличаются от описанных ранее для КБ. Термообработка АБ в течение 60 мин приводит к накоплению гомологов дибензотиофена в составе жидких продуктов (увеличение содержания в 1.5 раза относительно исходного АБ). Вероятно, они являются продуктами крекинга серосодержащих структурных фрагментов смол и асфальтенов. Увеличение продолжительности крекинга до 120 мин способствует частичной деструкции новообразованных гомологов ДБТ (содержание снижается в 1.3 раза относительно состава масел продуктов крекинга в течение 60 мин), вероятно, вследствие крекинга гомологов ДБТ с образованием производных БТ.

Для расчета констант скоростей образования и деструкции СС в процессе крекинга высокосернистых битумов было сделано несколько допущений: реакции образования СС протекают параллельно и не являются автокаталитическими; все реакции крекинга имеют первый порядок и являются мономолекулярными. Расчет констант проводили по формуле расчета константы скорости реакции первого порядка $k_{эф} = 1/T \ln (C_0/C_i)$, где C_0 – началь-

ная концентрация определенного типа сернистых соединений, C_i – концентрация определенного типа сернистых соединений в момент времени T. Проверка порядка реакции графическим методом (построение зависимости $\ln(C_i)$ от продолжительности крекинга) показала, что данная зависимость имеет линейный вид, что говорит о возможности использования для дальнейших расчетов кинетического уравнения первого порядка.

Результаты расчета констант скоростей представлены в табл. 5. Значения эффективных констант скоростей образования и деструкции СС в процессе крекинга КБ выше, чем соответствующие значения для АБ. Полученный результат хорошо согласуется с термической стабильность компонентов исходных битумов. Меньшая термическая стабильность смол и масел исходного КБ обуславливает интенсивное протекание реакций крекинга уже на начальных этапах термообработки (до 60 мин). Это приводит к более полному вовлечению СС, присутствующих в маслах исходного битума в радикально-цепные процессы термического крекинга и, как следствие, к более высоким значениям констант скоростей соответствующих реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен групповой состав углеводородов и сернистых соединений битумов Кармальского и Ашальчинского месторождений и продуктов их крекинга. Установлено, что содержание гомологов БТ в маслах исходных битумов выше, чем гомологов ДБТ. Разрушение крупных молекул (смол и асфальтенов) в процессе крекинга приводит к образованию широкого набора низкомолекулярных соединений, попадающих в состав жидких продуктов. Структурные фрагменты смол и асфальтенов, содержащие атомы серы, подвергаются деструкции, обогащая продукты крекинга производными C_2ДБТ и C_3ДБТ. Показано, что при продолжительности крекинга битумов более 100 мин в составе жидких продуктов накапливаются наиболее низкомолекулярные гомологи бензотиофена – C_1БТ и C_2БТ.

Рассчитаны константы скоростей реакций образования и деструкции производных бензо- и дибензотиофена в процессе крекинга высокосернистых природных битумов. Установлена зависимость между скоростью образования и деструкции гомологов бензо- и дибензотиофенов в процессе крекинга, и термической стабильности углеводородов и высокомолекулярных компонентов исходных битумов. Полученные значения эффективных констант скоростей реакций образования и деструкции гомологов бензо- и дибензотиофена в процессе крекинга КБ выше, чем при крекинге АБ, что хорошо согласуется с термической стабильностью компонентов исходных битумов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кривцов Евгений Борисович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5994-0388

Свириденко Никита Николаевич, канд. хим. наук, науч. сотр., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5700-8474

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 1210312000185-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shahandeh H., Li Z.* Modeling and optimization of the upgrading and blending operations of oil sands bitumen // Energy & Fuels. 2016. V. 30. P. 5202–5213. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00037

2. *Якубов М.Р., Милордов Д.В., Якубова С.Д., Борисов Д.Н., Иванов В.Т., Синяшин К.О.* // Содержание и соотношение ванадия и никеля в асфальтенах

тяжелых нефтей // Нефтехимия 2016. Т. 56. № 1. С. 19–23. https://doi.org/10.7868/S002824211601007X [*Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Ivanov V.T., Sinyashin K.O.* Concentrations of vanadium and nickel and their ratio in heavy oil asphaltenes // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 16–20. https://doi.org/10.1134/S0965544116010072]

3. *Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Abilova G.R., Borisova Y.Y., Tazeeva E.G.* Features of the composition of vanadyl porphyrins in the crude extract of asphaltenes of heavy oil with high vanadium content // Petroleum Science and Technology. 2016. V. 34. № 2. P. 177–183. https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122627

4. *Mullins O.C.* The asphaltenes // Annu. Rev. Anal. Chem. 2011. V. 4. P. 393–418. https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-113849

5. *Palermo A., Solovyov A., Ertler D., Okrut A., Gates B.C., Katz A.* Dialing in single-site reactivity of a supported calixarene-protected tetrairidium cluster catalyst // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 7. P. 4951–4960. https://doi.org/10.1039/C7SC00686A

6. *Kayukova G.P., Gubaidullin A.T., Petrov S.M., Romanov G.V., Petrukhina N.N., Vakhin A.V.* Changes of asphaltenes' structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system // Energy & Fuels. 2016. V. 30. P. 773–783. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01328

7. *Pang W.-W., Kuramae M., Kinoshita Y., Lee J.-K., Zhang Y.Z., Yoon S-H., Mochida I.* Plugging problems observed in severe hydrocracking of vacuum residue // Fuel. 2009. V. 88. P. 663–669. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.09.020

8. *Lee J.M., Shin S., Ahn S., Chun J.H., Lee K.B., Mun S., Jeon S.G., Na J.G., Nho N.S.* Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process // Fuel Process. Technol. 2014. V. 119. P. 204–210. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.014

9. *Martinez-Grimaldo H., Ortiz-Moreno H., Sanchez-Minero F., Ramírez J., Cuevas-Garcia R., Ancheyta-Juarez J.* Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature // Catal. Today 2014. V. 220−222. P. 295–300. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.012

10. *Wang D., Li Y., Jin L., Hao K., Wei B., Yao D., Hu H.* Integrated process for partial oxidation of heavy oil and in-situ reduction of red mud // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 258. P. 117944. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117944

11. *Castaneda L.C., Munoz José A.D., Ancheyta J.* Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // Catalysis Today. 2014. Vol. 220–222. P. 248–273. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.016

12. *Sviridenko N.N., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshitz A.G.* Upgrading of heavy crude oil by thermal and catalytic cracking in the presence of NiCr/WC catalyst // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2020. V. 112. P. 97–105. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.06.018

13. *Guo K., Hansen V.F., Li H., Yu Z.* Monodispersed nickel and cobalt nanoparticles in desulfurization of thiophene for in situ upgrading of heavy crude oil // Fuel. 2018. Vol. 211. P. 697–703. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.09.097

14. *Chen X, Li H., Zhang L., Shi Q., Zhao S., Xu C.* Direct sulfur-containing compounds analysis in petroleum via (+) ESI FT-ICR MS using HBF_4 as ionization promoter // Fuel. 2020. V. 278. P. 118334. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118334

15. *Muhieddine A-S., Tahani A-S., Rawan A-M., Rashed B., Xiaoliang M.* Reactivities of various alkyl dibenzothiophenes in oxidative desulfurization of middle distillate with cumene hydroperoxide // Energy Fuels. 2017. V. 31. P. 7464−7470. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01272

16. *Kohli K., Prajapati R., Maity S.K., Sau M., Garg M.O.* Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues // Fuel. 2016. V. 175. P. 264–273. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.036

17. *Lorentza C., Laurentia D., Zotinb J. L., Geanteta C.* Comprehensive GC × GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review // Catalysis Today. 2017. V. 292. P. 26–37. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.052

18. *Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головко А.К.* Изменение структуры молекул смол и асфальтенов природного битума в процессе термокрекинга // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. № 2. С. 193–201. https://doi.org/10.15372/KhUR20180210 [*Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K.* Changes in the molecular structure of resins and asphaltenes of natural bitumen during thermal cracking // Chemistry for Sustainable Development. 2018. Vol. 26. № 2. P. 179–186. https://doi.org/10.15372/CSD20180210]

19. *Кривцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головко А.К.* Инициированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 3. С. 37–41.

20. *Bavaa Y.B., Geronésa M., Giovanettib L.J., Andrinib L., Erbena M.F.* Speciation of sulphur in asphaltenes and resins from Argentinian petroleum by using XANES spectroscopy // Fuel. 2019. V. 256. P. 115952. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115952