

## СОДЕРЖАНИЕ

- Катасонова О. Н., Савонина Е. Ю., Марютина Т. А.*  
Экстракционные методы выделения серы и ее соединений из нефти и нефтепродуктов (обзор) . . . . . 411

### Неорганический синтез и технология неорганических производств

- Тихомирова Е. Л., Громов О. Г., Савельев Ю. А.*  
Влияние примесей на варисторные свойства высоковольтной ZnO-керамики . . . . . 440
- Сериков Т. М., Ибраев Н. Х., Иванова Т. М., Савилов С. В.*  
Влияние условий гидротермального синтеза на фотокаталитическую активность наностержней диоксида титана . . . . . 445
- Тургамбаева А. Е., Жерикова К. В., Мосягина С. А., Крисюк В. В., Лукашов В. В., Игуменов И. К.*  
Термическое поведение смесей дививалоилметаната циркония(IV) и дививалоилметаната иттрия(III) . . . . . 453
- Чеканова Л. Г., Ельчищева Ю. Б., Харитонова А. В., Павлов П. Т., Заболотных С. А., Чернова Г. В.*  
Производные гидразида неопентановой кислоты как реагенты для флотационного извлечения цветных металлов . . . . . 461
- Делицын Л. М.*  
Экспериментальное изучение несмесимости расплавов и распределение редкоземельных элементов,  $P_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  между ними в системе монацит– $SiO_2$ – $NaF$ – $Nb_2O_5$  . . . . . 472
- Холмогорова А. С., Федосеева Е. А., Неудачина Л. К., Осипова В. А., Пестов А. В.*  
Влияние строения аминоалкильной группы полисилоксана на селективность его взаимодействия с ионами металлов . . . . . 482

### Композиционные материалы

- Каленский А. В., Звекоев А. А., Попова А. Н., Ананьев В. А., Гришаева О. В.*  
Получение магнитных углеродных материалов при разложении солей железа, нанесенных на пористую углеродную матрицу . . . . . 491
- Куренков В. В., Пирязев А. А., Герасин В. А.*  
Эволюция структуры алюмосиликатных частиц при формировании нанокompозитных покрытий на основе алкидных олигомеров . . . . . 496

### Органический синтез и технология органических производств

- Максимов Н. М., Солманов П. С., Моисеев А. В., Еремина Ю. В., Жилкина Е. О., Тимошкина В. В., Веревкин С. П., Пимерзин А. А.*  
Селективная очистка легкого газойля каталитического крекинга N-метилпирролидоном с целью получения высокоплотного компонента реактивного топлива или жидкого органического носителя водорода . . . . . 507
- Савченко В. И., Озерский А. В., Фокин И. Г., Никитин А. В., Арутюнов В. С., Седов И. В.*  
Сравнение различных вариантов организации процесса прямого окисления метана в метанол . . . . . 516

### Катализ

- Кадиев Х. М., Гюльмалиев А. М., Кадиева М. Х.*  
О механизме удаления серы при гидроконверсии в присутствии катализатора  $MoS_2$  . . . . . 525

## Физико-химические исследования систем и процессов

*Кольцов Н. И.*

Решение обратной задачи по нестационарным данным для химических реакций с неидеальной кинетикой 535

## Краткие сообщения

*Космынина М. М., Трохин В. Е., Луговой Ю. М., Попов А. К., Казаков А. А.*

Получение особо чистого метил-трет-бутилового эфира ..... 540

## ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ СЕРЫ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ (обзор)

© О. Н. Катасонова, Е. Ю. Савонина, Т. А. Марютина

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,  
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19  
E-mail: katasonova\_ol@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 декабря 2020 г.

После доработки 11 марта 2021 г.

Принята к публикации 26 марта 2021 г.

*В нефти и нефтепродуктах сера встречается в виде различных соединений: меркаптанов, сероводорода, сульфидов, дисульфидов, производных тиофена, высокомолекулярных гетероциклических соединений и др. Доля элементарной серы в нефтяном сырье весьма незначительна (до 0.1%). Сера оказывает негативное влияние на эксплуатационные и транспортные свойства нефти, поэтому содержание соединений серы в нефтепродуктах и товарной нефти строго регламентировано. В настоящее время для удаления соединений серы из нефтяного сырья применяется ряд методов, таких как гидроочистка, био- и окислительное обессеривание, экстракция, в том числе растворителями в сверхкритическом состоянии, адсорбция, алкилирование и т. д. В обзоре описаны особенности использования экстракционных методов для очистки нефтяного сырья от различных серосодержащих соединений. Особое внимание уделено анализу публикаций, посвященных использованию дешевых и доступных полярных органических растворителей и неорганических реагентов для извлечения серы и ее соединений как из модельных растворов, так и из нефтей и нефтяных фракций. Отмечена перспективность научных разработок в области поиска новых «зеленых» растворителей — ионных жидкостей и эвтектических смесей, позволяющих проводить очистку нефти от соединений серы. Как правило, для полной экстракционной очистки нефтяных образцов от серосодержащих соединений необходимо использовать многоступенчатую экстракцию.*

Ключевые слова: экстракция; полярные органические растворители; ионные жидкости; эвтектические растворители; соединения серы; обессеривание нефтепродуктов

DOI: 10.31857/S0044461821040010

### Введение

Одной из актуальных задач современной нефтяной отрасли является разработка новых технологий обессеривания нефти и нефтепродуктов, а также дальнейшее использование выделенных концентратов соединений серы при производстве различной продукции (кормов и удобрений, растворителей, красок, лекарственных препаратов, фунгицидов, пластмасс,

автомобильных шин, моющих средств, присадок и т. д.).

В зависимости от месторождения добываемые нефти различаются содержанием и формами нахождения серы: от долей процента (легкие малосернистые нефти Северо-Западной Сибири, содержание серы менее 0.6%) до 6% (тяжелые высокосернистые нефти Уральских и Поволжских месторождений). Максимальное количество серы (14%) обнаружено

в нефти месторождения Роузл Пойнт (штат Юта, США) [1].

В последнее время в различных нефтедобывающих регионах мира наблюдается рост добычи высокосернистых и высоковязких нефтей. Стоимость высокосернистых нефтей на мировом рынке значительно ниже ее малосернистых аналогов, кроме того, ужесточаются технические требования к качеству нефтепродуктов. Наличие сернистых соединений негативно влияет на экологические, транспортные и эксплуатационные свойства нефти и нефтепродуктов. Агрессивные компоненты серосодержащих соединений нефти, а именно меркаптановая сера и сероводород, вызывают коррозию оборудования, смолообразование при переработке нефти, снижают стабильность топлива, а также обеспечивают специфический запах нефтепродуктов. Сульфиды, дисульфиды, производные тиофена, высокомолекулярные сернистые соединения в отличие от сероводорода и меркаптанов характеризуются более инертными свойствами, их содержание в топливных фракциях может достигать 80% [2, 3].

Горение соединений серы, присутствующих в жидком топливе, приводит к образованию оксида серы, загрязнению атмосферы, снижению эффективности топлива и эксплуатационных свойств двигателей. Поэтому содержание серы во многих нефтепродуктах строго регламентировано. В Европе принят стандарт для дизельного топлива Евро-5, ограничивающий содержание в нем серы до 0.001%.\* Содержание и формы нахождения серы в различных фракциях нефти варьируются в зависимости от температуры кипения соответствующих фракций [4]. Алифатическая сера, которая содержится в дистиллятах до 350°C, практически отсутствует во фракциях газойля и гудрона, где преобладает ароматическая сера (тиофен и его производные). Процессы извлечения из нефти соединений серы, содержащих алифатическую серу, протекают легче, чем в случае ароматических соединений серы [5].

В настоящее время выделение серы происходит с использованием процессов гидрообессеривания, экстракции, адсорбции, окислительного обессеривания, алкилирования, выделения соединений серы с помощью биопрепаратов, сверхкритической воды, но ни один из перечисленных методов не является универсальным [5–15].

Экстракционное обессеривание основано на более высокой растворимости в соответствующем полярном растворителе соединений серы по сравнению с другими углеводородными соединениями [16]. Извлечение серы и ее соединений экстракцией представляет собой достаточно привлекательную и дешевую технологию благодаря мягким условиям проведения процесса (в отсутствие высоких значений температуры и давления), исходное сырье не подвергается химическому воздействию. Подбор экстрагента осуществляется в зависимости от типа извлекаемого соединения серы и физико-химических характеристик нефтепродуктов. Эффективность экстракции будет ограничиваться растворимостью сернистых соединений в экстрагенте. Кроме того, две жидкие фазы должны быть несмешивающимися, характеризоваться незначительными величинами вязкости для обеспечения эффективного перемешивания и массообмена. Экстрагент должен быть нетоксичен и экономичен, а также обладать антикоррозионными свойствами, термической и химической стабильностью. Температуры кипения растворителя и сернистых соединений, которые извлекаются из нефтяного сырья в процессе экстракции, должны различаться, что в свою очередь позволит восстановить растворитель дистилляцией и использовать его в последующем цикле очистки [5, 16, 17].

Практическое применение экстракционной технологии выделения серы из нефти затруднено ограниченным выбором селективных экстрагентов или их смесей. Как правило, степень обессеривания реальных нефтяных образцов составляет не более 50%, а для полной очистки нефти требуется несколько циклов экстракции, которые сопровождаются как потерями растворителя, так и низким выходом рафината.

Стоит отметить, что за последние 20 лет возросло количество публикаций, посвященных экстракции не только с использованием «классических» растворителей, но и с применением ионных жидкостей, эвтектических смесей, сверхкритической флюидной экстракции [18–26]. Применение последних трех экстракционных методов для извлечения соединений серы из нефти и нефтепродуктов находится на стадии исследования.

Цель обзора — анализ и обобщение информации о существующих экстракционных методах выделения соединений серы из нефти и нефтепродуктов. Отмечены достижения в области обессеривания нефти и нефтяных фракций полярными органическими растворителями, ионными жидкостями и глубокими эвтектическими растворителями за последние 20 лет.

\* Directive 2009/30/EC of the European parliament and of the council of 23 April 2009. <http://data.europa.eu/eli/dir/2009/30/2016-06-10>

### Экстракция соединений серы полярными органическими растворителями

Основная часть опубликованных исследовательских работ посвящена извлечению серы и ее соединений из модельных растворов, а также предварительно выделенных дизельных и газойлевых фракций (табл. 1). Обессеривание тяжелых, сернистых сырых нефтей и их тяжелых фракций является весьма сложной задачей, поскольку они характеризуются высокой вязкостью и температурой кипения, а также наличием большого количества сложных гетероатомных соединений [5].

Для выделения тиофенов и их производных из нефтяного сырья в качестве экстрагентов применяют апротонные растворители, к которым относятся ацетонитрил, диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид. Данные растворители отличаются низкой селективностью, высокой растворяющей способностью по отношению к ароматическим соединениям серы и способностью образовывать с ними стабильные  $\pi$ -комплексы [27]. В работах наиболее часто применяют N-метилпирролидон, поскольку данный экстрагент превосходит по емкости большинство других растворителей [28–34]. Однако при этом отмечается достаточно низкий выход рафинатной фракции. Так, в работе [28] описано, что в ходе трехступенчатой экстракционной очистки легкого вакуумного газойля с использованием N-метилпирролидона при массовом соотношении 2:1 в перекрестном токе содержание серы в рафинатах снижается с 1.65 до 0.35 мас% при выходе конечного продукта 39.6%.

Опубликован ряд работ, в которых проблему потери углеводородов решают путем добавления к нему со/антирастворителя или изменением температуры экстракции [29, 30]. Добавление воды или неполярного растворителя позволяет увеличить селективность растворителя и повысить выход рафината, но часто негативно влияет на степень извлечения серы из нефтяного сырья.

Добавление 3, 5 и 7% воды как модификатора к N-метилпирролидону при экстракционной очистке бензиновых фракций, полученных в ходе атмосферной перегонки, каталитического крекинга и коксования, позволило повысить выход рафинатов на 17–65%, при этом в рафинатной фракции на 19–42.5% выросло содержание общей серы. Добавление 3% воды к N-метилпирролидону дало возможность разделить фазы при обессеривании легкого газойля каталитического крекинга [29].

В работе [30] для решения проблемы потери углеводородов при очистке атмосферного газойля

предложено использовать экстракционные системы, содержащие помимо N-метилпирролидона + 1% воды неполярные растворители, такие как гептан или насыщенный Нефрас 80/120. Неполярные растворители селективны по отношению к насыщенным углеводородам и способствуют их переходу в рафинатную фазу. Однако для улучшения качества рафинатов необходимо увеличить отношение полярного растворителя к сырью.

Во избежание образования гомогенных азеотропов N-метилпирролидона с аренами и гетероатомными компонентами, что впоследствии может затруднить регенерацию растворителя, предварительно нефтепродукты (гидродепарафинированная и прямогонная фракции атмосферного газойля, легкий газойль висбрекинга) разделяли на легкую (160–250°C) и тяжелую (250–340°C) фракции, последнюю экстрагировали с помощью N-метилпирролидона [31, 32].

В результате многоступенчатой противоточной экстракционной очистки легкого вакуумного газойля с использованием N-метилпирролидона и роторно-дискового экстрактора при 40°C и различных массовых соотношениях экстрагент:сырье содержание серы в рафинате составило <0.5 мас%, что соответствует требованию к качеству судовых топлив. При экстракции тяжелого вакуумного газойля N-метилпирролидоном в присутствии неполярного растворителя — рафината бензолного риформинга получен компонент судового топлива с содержанием серы 0.57 мас% [33].

Использование диметилформамида для выделения соединений серы из нефтяного сырья является экономически более обоснованным по сравнению с N-метилпирролидоном. Диметилформамид отличается более низкой температурой кипения, приемлемым соотношением емкости экстрагента и выхода конечного продукта, низкой стоимостью [35–43]. В работах [35–37] проводили сравнительный анализ эффективности применения ряда коммерческих растворителей для выделения соединений серы из модельных растворов, реальных газойлевых фракций и их смесей. Так, в исследовании [35] как для модельных, так и для реальных образцов прослеживается сходная зависимость экстракционной эффективности исследуемых экстрагентов по отношению к сере: N-метилпирролидон > диметилацетамид > диметилформамид > диметилсульфоксид, но при переходе от модельных растворов к реальным величина степени экстракции снижаются. При этом диметилформамид оказался выгодным по соотношению степени экстракции соединений серы из сырья к выходу рафината, а его низкая температура кипения относи-

**Таблица 1**  
 Экстракция соединений серы из модельных растворов и реальных образцов нефтяного сырья полярными органическими растворителями и неорганическими реагентами

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Общая сера	Легкий рецикловый газойль (2157 мг·л <sup>-1</sup> )	Ацетонитрил, диметилформамид, N-метилпирролидон + 5% H <sub>2</sub> O для каждого растворителя	50°C, V <sub>p</sub> :V <sub>c</sub> = 2.5:1, 30 мин	Ацетонитрил: 38% (выход рафинага 48.5%). Диметилформамид: 60.8% (выход рафинага 43.4%). N-Метилпирролидон: 62.6% (выход рафинага 41.7%)	[27]
Общая сера	Вакуумный газойль (271.6–458.3°C)	N-Метилпирролидон	40°C, V <sub>p</sub> :V <sub>c</sub> = 2:1, 20 мин	91.61% (выход рафинага 39.6%), 3 ступени экстракции	[28]
Общая сера	Газойли (0.268–1360 мг·л <sup>-1</sup> )	N-Метилпирролидон + 3, 5, 7% H <sub>2</sub> O	Статическая экстракция: 45°C, V <sub>p</sub> :V <sub>c</sub> = 1:1 или 1.5:1. Динамическая экстракция: V <sub>p</sub> :V <sub>c</sub> = 1.4:1, содержание H <sub>2</sub> O 4%. Скорость потока сырья и растворителя — 5 и 7 мл·мин <sup>-1</sup>	Статическая экстракция: 42.6–67.9% (выход рафинага 56–77.5%). Динамическая экстракция: 76.5% (выход рафинага 63.3%)	[29]
Общая сера	Атмосферный газойль (299–351°C, 11700 мг·кг <sup>-1</sup> )	Смеси растворителей: N-метилпирролидон + 1% H <sub>2</sub> O, фенол + 5% H <sub>2</sub> O, N-метилпирролидон + 1% H <sub>2</sub> O + гептан, N-метилпирролидон + 1% H <sub>2</sub> O + Нефрас 80/120, диметилсульфоксид + Нефрас 80/120	40°C, V <sub>p</sub> :V <sub>c</sub> = 1:1 и 1.5:1. При массовом отношении не полярного растворителя к сырию 0.3:1	N-Метилпирролидон + 1% H <sub>2</sub> O — 26%, N-метилпирролидон + 1% H <sub>2</sub> O + гептан — 30.7%, N-метилпирролидон + 1% H <sub>2</sub> O + Нефрас 80/120 — 32.3%	[30]

Таблица 1 (продолжение)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Общая сера	Гидродепарфириновая фракция атмосферного газойля (240–392°C, 24 мг·кг <sup>-1</sup> ), прямая фракция атмосферного газойля (205–373°C, 9890 мг·кг <sup>-1</sup> )	Диметилформамид, N-метилпирролидон + 1% H <sub>2</sub> O	40°C, V <sub>p</sub> :V <sub>c</sub> = 2:1 (N-метилпирролидон)	Гидродепарфириновая фракция атмосферного газойля (N-метилпирролидон): 80.4% (выход рафината 86.2%). Прямая фракция атмосферного газойля (диметилформамид): 37.7% (выход рафината 79.5%)	[31]
Общая сера	Газойль висбрекинга (160–340°C, 1.853 мас%)	Фенол + 10% H <sub>2</sub> O, N-метилпирролидон + 1% H <sub>2</sub> O	Газойль разделили на две фракции: 1) н.к.–234°C, 45°C, V <sub>p</sub> :V <sub>c</sub> = 2:1 (фенол), 2) 234°C–к.к. 40°C, V <sub>p</sub> :V <sub>c</sub> = 1:1 (N-метилпирролидон)	1: 72% (выход рафината 80.4%), 2: 76% (выход рафината 64%), 5 ступеней экстракции	[32]
Общая сера	Легкий и тяжелый вакуумный газойль (1.65 и 1.68 мас%)	N-Метилпирролидон, N-метилпирролидон + рафинат бензолного риформинга (как неполярный растворитель), диметилформамид	40°C, V <sub>p</sub> :V <sub>c</sub> = 2.58:1; 2.97:1 для легкого газойля и V <sub>p</sub> :V <sub>n,p</sub> :V <sub>c</sub> = 2.95:0.47:1; 3.28:0.86:1 для тяжелого газойля	Многоступенчатая противочная экстракция с использованием роторно-дискового экстрактора: 86.3–90.3% (выход рафината 45.9–52.5%) для легкого газойля, 91.8–93.8% при аналогичном выходе рафината для тяжелого газойля	[33]
Тиофены	Модельный раствор в изооктане (500 мг·л <sup>-1</sup> )	Диметилформамид, N-метилпирролидон, этиленгликоль	50°C, V <sub>p</sub> :V <sub>c</sub> = 2:1, 1000 об·мин <sup>-1</sup> , 60 мин	N-Метилпирролидон: 97%	[34]

Таблица 1 (продолжение)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Бензотиофен, 3-метилбензотиофен, диметилбензотиофен, 4,6-диметилбензотиофен	Модельный раствор I — в гексадекане, II — додекане, бутилбензол, метилнафталин — 66.8, 18.8 и 14.4 мас%. Реальные и смешанные образцы газойля	Диметилформамид, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон	45°C, $V_p:V_c = 1:1$ , 25 мин	N-Метилпирролидон > диметилацетамид > диметилформамид > диметилсульфоксид. Диметилформамид: бензотиофен $\approx$ диметилбензотиофен > 4-метилдипензотиофен > 3-метил бензотиофен $\approx$ 4,6-диметилдипензотиофен > 2-н-октилтиофен >> 1-додекантиол. Для модельной смеси II: 12.44–70.34%. Реальные образцы газойля и их смеси: 38.8–54.4%	[35]
Общая сера	Прямойгонный газойль (до 221°C, 1.3 мас%)	Ацетонитрил, фурфурол, диметилформамид, диметилсульфоксид, диметилацетамид	55°C, $V_p:V_c = 1:1$ , 30 мин	Противоточная экстракция: диметилформамид, 71.5% (выход рафината, 74.3%)	[36]
Общая сера	Дизельное топливо (415 мг·л <sup>-1</sup> )	Метанол, этанол, диметилформамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид, ацетонитрил, полиэтиленгликоль-400, этиленгликоль	29°C, $V_p:V_c = 1:1$ (диметилформамид), 30 мин	Диметилформамид: 88%, 2 ступени экстракции	[37]
Общая сера	Дизельная фракция (176–420°C, 2 мас%)	Диметилформамид	120°C, $V_p:V_c = 3:1$ , 30 мин	83.5% (выход рафината 41.4%), за 2 ступени экстракции	[38]
Общая сера	Легкий газойль висбрекинга (175–282°C), 0.83 мас%. Легкий газойль замедленного коксования (180–280°C), 0.69 мас%	Диметилформамид	40°C, $V_p:V_c = 0.5:1$ и 0.4:1	Легкий газойль висбрекинга: 19.3% (выход рафината 80.2%), 5 ступеней экстракции. Легкий газойль замедленного коксования: 23.2% (выход рафината 82.6%)	[39]



Таблица 1 (продолжение)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Сульфиды, тиофены	Дизельная фракция (0.22 мас%, 200–360°C)	Диметилформамид, диметилсульфоксид + CdCl <sub>2</sub> , CuCl <sub>2</sub> , CoCl <sub>2</sub> , MnCl <sub>2</sub> , CrCl <sub>3</sub> , Cu(TFA) <sub>2</sub> , Co(TFA), Mn(TFA) <sub>2</sub>	25°C, 30 мин	Свыше 90% за две ступени экстракции	[40]
Общая сера, сульфидная, тиофеновая	Нефть Архангельского месторождения Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (4.36 мас%)	Диметилформамид	$V_p:V_c = 1:1$	12% общая, 14% сульфидная, 11%, тиофеновая сера	[41]
Общая сера	Атмосферный газойль (299–351°C) и легкий газойль висбрекинга (180–300°C), 70:30, 12700 мг·кг <sup>-1</sup>	Диметилформамид	40°C, $V_p:V_c = 1:1$	60% (выход рафината 66.5%), за 3 ступени экстракции	[42]
Тиофен, дибензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен	Моделльный раствор соединений серы в н-октане (50, 150, 300 мг·л <sup>-1</sup> )	Диметилформамид, а также в присутствии KI, КОН, NaOH	29°C, $V_p:V_c = 1:1$ , 1000 об·мин <sup>-1</sup> , 30 мин	90.2% тиофена, 97.2% дибензотиофена, 77% 4,6-диметилдибензотиофена	[43]
Общая сера	Легкий рецикловый газойль (0.47 мас%, 193–383°C)	Ацетонитрил	25°C, $V_p:V_c = 2.5:1$ , 30 мин	Снижение содержания серы с 0.47 до 0.31 мас% (выход рафината 25.6%)	[44]
Общая сера	Легкий рецикловый газойль	Ацетонитрил, диметилформамид	30°C, $V_p:V_c = 3:1$ для диметилформамида и 5:1 для ацетонитрила, 30 мин	Ацетонитрил: 84.1% (выход рафината 19.64%), диметилформамид: 66.65% (выход рафината 39.4%)	[45]
Дибензотиофен	Легкий рецикловый газойль (Ural)	Ацетонитрил, в смеси с метанолом и H <sub>2</sub> O	40°C, $V_p:V_c = 1.5:1$ , 1000 об·мин <sup>-1</sup> , 30 мин	Ацетонитрил: 75.2% (выход рафината 43%), ацетонитрил + 4% метанол: 75.5% (выход рафината 44%), ацетонитрил + 4% H <sub>2</sub> O: 57.3% (выход рафината 63%)	[46]

Таблица 1 (продолжение)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Общая сера	Легкий вакуумный газойль (1.57 мас%)	Ацетонитрил, ацетонитрил-гексан	25°C, $V_p:V_c = 2:1$ (ацетонитрил) и 2.6:0.56:1 (ацетонитрил:гексан), 15 мин	Ацетонитрил: 56.8% (выход рафината 70%), за 2 ступени экстракции. Ацетонитрил:гексан: 28% (выход рафината 90%)	[47]
Общая сера	Газойль (каталитический крекинг), $T_k = 150^\circ\text{C}$ , 800 мг·кг <sup>-1</sup>	Сульфолан	50°C, $V_p:V_c = 3:1$ при перемешивании 700 об·мин <sup>-1</sup> , 15 мин	65.43%	[48]
Общая сера	Газойль (каталитический крекинг), 760 мг·кг <sup>-1</sup> , $T_k = 155^\circ\text{C}$	Сульфолан, фурфурол	50°C, $V_p:V_c = 1:1$ (фурфурол) или 4:1 (сульфолан), 700 об·мин <sup>-1</sup> , 30 мин	Сульфолан: 196 мг·кг <sup>-1</sup> (74.2%), за 6 стадий — до 83 мг·кг <sup>-1</sup> (89.1%)	[49]
Сульфиды, тиофены	Дизельная фракция, выделенная из нефтей месторождений Южного Узбекистана (2.02 мас%, сульфидная — 1.42 мас%)	Ацетонитрил, диметилформамид, диметилацетамид, метилцеллозольв, фурфуроловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт, фенол. Диметилформамид/тетрагидрофурфуриловый спирт (50/50), фурфуриловый спирт/фенол (50/50). В смеси с гексаном (1:1), в присутствии 3% H <sub>2</sub> O	40°C, $V_p:V_c = 2:1$ , в случае использования гексана 3:1	Фенол + 3% H <sub>2</sub> O: 80.2% (выход рафината — 48.3%), фенол + 8% H <sub>2</sub> O: 58.9% (выход рафината — 71.6%). Противоточная экстракция: фенол + 3% H <sub>2</sub> O: 100%, фенол + 8% H <sub>2</sub> O: 97.4% (выход рафината 64.8%). Фенол + 3% H <sub>2</sub> O + гексан: 99.8% (выход рафината 72.6%), 7 ступеней экстракции	[50]
Общая сера	Дизельная фракция, выделенная из нефтей месторождений Южного Узбекистана (2.02 мас%, сульфидная — 1.42 мас%)	Система фенол:H <sub>2</sub> O:гексан	50°C, фенол с 8 мас% H <sub>2</sub> O при массовом отношении к сырью 3:1 (или объемном 2.35:1) и гексана к сырью 0.5:1	Противоточная экстракция: снижение содержания серы с 2.02 до 0.38 мас% (выход рафината около 73%), 7 ступеней экстракции	[51, 52]
Общая сера	Нефть сверхвязкая (СВН) Ашальчинского месторождения (4.29 мас%) и девонская нефть Ромашкинского месторождения (1.50 мас%)	Тетрагидрофуран, диметилформамид, пиридин, ацетонитрил и их водные и спиртовые растворы, метанол, этанол, ацетон, NaOH, минеральные кислоты	25°C, $V_p:V_c = 1:1$ 1500 об·мин <sup>-1</sup> , 30 мин	СВН: диметилформамид:H <sub>2</sub> O (10:1) 18.6%. Девонская нефть: метанол 13.3%	[53]

Таблица 1 (продолжение)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Бензотиофен, дибензотиофен, диметилдибензотиофен	Модельный раствор в гептане (500 мг·л <sup>-1</sup> )	Полиэтиленгликоль-200	$T_{комь}$ , $V_p:V_c = 1:1$ , 5 мин	69% бензотиофена, 76% дибензотиофена, 43% диметилдибензотиофена. За 3 ступени экстракции концентрация общей серы снижена с 500 до 10 мг·л <sup>-1</sup>	[54]
Дибензотиофен	Модельный раствор дибензотиофена в октане, 300 мг·кг <sup>-1</sup>	Метанол, бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, этиленгликоль, тетраэтиленгликоль, глицерин и полиэтиленгликоль-400	25°C, $V_p:V_c = 1:1$ , 30 мин	Полиэтиленгликоль-400: 99,99%	[55]
Тиофен, бензотиофен, дибензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен	Модельный раствор соединений серы в октане + толуол (влияние ароматических углеводородов) (1000 мг·л <sup>-1</sup> )	Полиэтиленгликоль-200, 400, 600, метоксиполиэтиленгликоль-500, диметиловый эфир полиэтиленгликоля-500	30°C, $V_p:V_c = 1:1$ , 15 мин	Метоксиполиэтиленгликоль-500: 59,7% тиофена, 70,7% бензотиофена, 76,1% дибензотиофена, 52,7% 4,6-диметилдибензотиофена. Диметиловый эфир полиэтиленгликоля-500: 64,1% тиофена, 76,4% бензотиофена, 80,6% дибензотиофена, 63,2% 4,6-диметилдибензотиофена	[56]
Бензотиофен, дибензотиофен, диметилдибензотиофен	Модельный раствор в гептане и пентане (500 мг·кг <sup>-1</sup> )	4,7,10-Триоксаатридекана-1,13-диамин	25°C, $V_p:V_c = 0.5$ , 20 мин	67% бензотиофена, 74% дибензотиофена и 53% диметилдибензотиофена	[57]
Общая сера	Топочный газойль (257–390°C, 0,47 мас%, гидроочищенное дизельное топливо (2,22–375°C, 0,2 мас%))	Метанол, фурфурол, этиленгликоль, 40% NaOH в метаноле	80°C, $V_p:V_c = 2:1$	Фурфурол. Топочный газойль: 81% (выход рафината — 80,8%). Дизельная фракция: 86% (выход рафината — 86,9%)	[58]

Таблица 1 (продолжение)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Общая сера (в основном сульфидная)	Нефти Тюменского месторождения, Ханты-Мансийского автономного округа (1.73 мас%) и Демкинского месторождения, Республика Татарстан (3.96 мас%)	Этанол, ацетон	Кипячение в круглодонной колбе с обратным холодильником на водяной бане. Навеску нефти $1 \pm 0.2$ г с 0.5 л этанола в течение 2 ч, далее 200 мл ацетона в течение 1 ч	Тюменская: этанол до 68%, ацетон — 10.8% серы. Демкинская: этанол — 72%, ацетон — 18.5% серы	[59]
Дибензотиофен	Моделльный раствор дибензотиофена и бензотиофена в октане (1000 мг·л <sup>-1</sup> )	Диметилацетамид, диметилформамид, сульфолан	30°C, $V_p:V_c = 1:1$ 100 об·мин <sup>-1</sup> , 15 мин, соотношение смеси диметилацетамид:диметилформамид:сульфолан-3:1:1	92.5% дибензотиофена	[60]
Общая сера	Газойль (548 мг·л <sup>-1</sup> )	Диметилформамид, ацетонитрил, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон, этиленгликоль	30°C, N-метилпирролидон: диметилформамид: этиленгликоль (2:1:1), $V_p:V_c = 1:2$ , 500 Вт, 5 мин, 200 об·мин <sup>-1</sup>	N-Метилпирролидон: диметилформамид:этиленгликоль: 99.1%, 3 ступени экстракции	[61]
Общая сера	Дизельная фракция (прямогонная) (212–343°C), 1.56 мас%	Диметилсульфоксид, фурфурол, N-метилпирролидон + 10% этиленгликоль, диметилформамид + 10% этиленгликоль	50°C, $V_p:V_c = 1:1:1$	N-Метилпирролидон + 10% этиленгликоль: 73.7% (выход рафината 68.6%), 6 ступеней экстракции	[62, 63]
Сероводород, легкие меркаптаны	Моделльный раствор этилмеркаптана в n-додекане (370 мг·л <sup>-1</sup> ). Тенгизская нефть (месторождение Тенгиз, Казахстан, 0.52 мас%)	5% NaOH	65°C, $V_p:V_c = 20:1$ , 40 мин, 2 ступени	Очистка до 5 мг·л <sup>-1</sup> , ~100%	[64]
Тиофенол, додекантиол, тиофен, дибензотиофен, метилсульфид	Моделльный раствор соединений серы в гептане и октане (по 50 мг·л <sup>-1</sup> для каждого сернистого соединения)	Метанол, этанол, диметилформамид, ацетонитрил, полиэтиленгликоль, N-метилпирролидон, диметилформамид, моноэтаноламин, диэтиленгликоль, NaOH	25°C, $V_p:V_c = 1:1$ , 90 мин	15% NaOH — 100% тиофенол, 50% NaOH + этанол (1:2) — 100% додекантиол	[65]

Таблица 1 (продолжение)

Соединение серы	Образец	Экстрагент	Условия*	Степень экстракции	Литературный источник
Общая сера	Тяжелая нефть (месторождение Аль-Халфайя, Ирак, 5.8 мас%)	NaOH	40°C, $V_p:V_c = 1:1$ , 500 об·мин <sup>-1</sup> , 60 мин	56.89%	[66]
Сероводород, метил-, этил-, пропилмеркаптаны	Модельный раствор пропилмеркаптана в петролейном эфире (300 мг·л <sup>-1</sup> ), бутан-бутиленовая фракция (13 мг·л <sup>-1</sup> ), пропан-бутановая фракция (сероводорода 4231 мг·л <sup>-1</sup> и меркаптановой серы 1064 мг·л <sup>-1</sup> )	25%-ный раствор аммиака в воде, 15%-ный раствор NaOH	40–50°C, $V_p:V_c = 1:1$ , 1200 об·мин <sup>-1</sup> , 1 мин	Статическая экстракция: 42% за одну ступень экстракции, 97% ≈ за пять ступеней экстракции. Динамическая экстракция: 87%	[67]
Тиофены, бензотиофены, дитиофены, бензотиофены	Модельный раствор соединений серы в изооктане (500 мг·л <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O и водные растворы HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOH, NaOH, NH <sub>4</sub> OH и NaCl	10% HCl, 50°C, $V_p:V_c = 2:1$ , 1000 об·мин <sup>-1</sup> , 60 мин	50% тиофена, 28.2% бензотиофенов, 26.8%, дитиофенов, 26.8%, бензотиофена	[68]

\*  $V_p:V_c$  — соотношение растворитель:сырье.

тельно N-метилпирролидона и диметилацетамида позволяет более экономично восстановить используемый растворитель с помощью дистилляции. Из модельных смесей диметилформамид извлекает соединения серы в следующем порядке: бензотиофен  $\approx$   $\approx$  дибензотиофен > 4-метилдибензотиофен > 3-метилбензотиофен  $\approx$  4,6-диметилдибензотиофен > > 2-N-октилтиофен >> 1-додекантиол.

С. Кумар и соавт. [36] ввели понятие коэффициента производительности растворителя и предложили для него расчетную формулу, которая включает в себя два основных параметра: степень извлечения соединений серы и выход рафината. По степени извлечения сернистых соединений из прямогонного газойля экстрагенты распределяются в следующем порядке: фурфурол > диметилформамид > диметилацетамид > > диметилсульфоксид > ацетонитрил. Степень экстракции соединений серы с использованием диметилформамида, диметилацетамида и фурфурола значительно выше (37.7–41.5%), чем при применении ацетонитрила и диметилсульфоксида (9.2–20.8%), при этом фурфурол извлекает максимум серы из нефтепродуктов. Однако значения выхода рафината для диметилформамида, диметилацетамида и фурфурола ниже (72.5–82.5%), чем у диметилсульфоксида и ацетонитрила (87.5–88.5%). Несмотря на то что диметилформамид, фурфурол и диметилацетамид являются сопоставимыми растворителями по коэффициенту производительности, фурфурол отличается низкой окислительной и термической стабильностью, а точка кипения диметилформамида ниже, чем у диметилацетамида. N-Метилпирролидон и диметилсульфоксид, несмотря на высокую экстракционную способность, часто имеют близкие величины точек кипения с извлекаемыми соединениями серы, что приводит к невозможности отделения растворителя и концентратов соединений серы на стадии дистилляции [37].

В работе [38] описано применение соразтворителей — воды и пентана. Добавление 5% воды к диметилформамиду при соотношении легкий газойль:растворитель 1:3 позволило снизить содержание общей серы с 0.63 до 0.21% и повысить выход рафината. Однако А. А. Гайле с соавт. [39] указывают, что присутствие воды способствует гидролизу диметилформамида, что в свою очередь приводит к коррозии оборудования и усложнению технологической схемы. Предложенная ими схема пятиступенчатой противоточной экстракции при 40°C безводным диметилформамидом при массовом соотношении экстрагента к газойлям висбрекинга и замедленного коксования 0.5:1 и 0.4:1 позволила сократить объем требуемого для очистки диметилформамида, получить приемле-

мый выход конечного продукта — 80.2–82.6%, снизить содержание соединений серы с 0.83 и 0.69 мас% в исходном сырье до 0.67 и 0.53 мас% в рафинате.

Обессеривание нефтяных объектов стало возможным с помощью модифицированных экстрагентов. Работа [40] посвящена удалению сернистых соединений из дизельных топлив экстракцией диметилформамидом и диметилсульфоксидом, содержащими хлориды и трифторацетаты (TFA) металлов (Cd, Co, Mn, Cu, Cr). Авторы предполагают, что катион металла координируется с карбонильной группой диметилформамида через атом кислорода, что приводит к усилению свойств акцепторного центра, локализованного на атоме азота, и способствует более полному экстракционному извлечению соединений серы из образцов дизельного топлива. Эффективность применения диметилформамида и диметилсульфоксида, модифицированных хлоридами и трифторацетатами металлов, может быть объяснена на основе теории Пирсона (принцип жестких и мягких кислот и оснований), согласно которой мягкие кислоты преимущественно взаимодействуют с мягкими основаниями, а жесткие кислоты — с жесткими основаниями. Среди используемых хлоридов металлов  $\text{CdCl}_2$  можно определить как слабую кислоту Льюиса,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  — как промежуточные, а  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$  идентифицируют как жесткие кислоты. Степень извлечения соединений серы в экстракционных системах на основе диметилформамида как жесткого основания и солей металлов растет в следующем порядке:  $\text{CdCl}_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CoCl}_2 < \text{MnCl}_2 = \text{CrCl}_3 < \text{Cu}(\text{TFA})_2 < < \text{Co}(\text{TFA})_2 < \text{Mn}(\text{TFA})_2$ . Процесс удаления сернистых соединений из дизельного топлива с содержанием серы 0.22 мас% протекает в мягких условиях, при температуре 25°C и атмосферном давлении в течение 30 мин. После одной-двух ступеней экстракции в дизельном топливе остаются только следовые количества соединений серы.

Применение ацетонитрила характеризуется меньшей селективностью, емкостью и повышенным выходом рафината по сравнению с диметилформамидом и N-метилпирролидоном, что подтверждает ряд опубликованных работ [44–53]. Однако невысокие значения температуры кипения и вязкости ацетонитрила позволяют его использовать в избытке по отношению к нефтепродукту и снижать энергозатраты на его регенерацию [18]. Общее содержание серы при очистке легкого рециклового газойля было снижено с 0.47 до 0.31 мас% при увеличении соотношения экстрагент:сырье до 2.5:1, выход рафината составил 26.5% [44]. В работе [45] при соотношении ацетонитрил:легкий рецикловый газойль 5:1 степень извлечения

соединений серы из нефтепродукта составила 84.1% при выходе фракции рафината 20%. Добавление 1% воды улучшает выход конечного продукта и способствует эффективному разделению фаз, но степень экстракции сернистых соединений из фракции газойля снижается до 55.6%. В работе [46] добавление даже незначительного количества воды (4%) при соотношении растворитель:легкий рецикловый газойль 1.5:1 при 40°C позволяет увеличить выход рафината с 43 до 63%, при этом и содержание дибензотиофенов в нефтяном сырье повышается на 23.8%.

В работе А. В. Верещагина и соавт. [47] снижение содержания серы в рафинате лёгкого вакуумного газойля (192–539°C) установки АВТ-6 ООО «ПО «Жиришинефтеоргсинтез» до уровня 1 мас% (в соответствии с современными требованиями к судовым маловязким топливам) стало возможным при массовом соотношении ацетонитрил:сырье 2:1 за две ступени экстракции при выходе рафината до 70%. Однако предварительные эксперименты с добавлением неполярного растворителя в соотношении ацетонитрил:гексан:газойль 2.6:0.56:1 способствовали увеличению выхода рафината и снижению содержания в нём серы относительно использования чистого ацетонитрила в соотношении 2:1 и 3:1.

Сульфолан является полярным апротонным растворителем и применяется на некоторых промышленных установках. Сульфолан может смешиваться как с водой, так и с углеводородами, что привело к его широкому использованию в качестве растворителя для очистки углеводородных смесей. В нефтехимии сульфолан применяется как реагент для экстракционного выделения ароматических соединений при получении высокооктановых бензинов. В работах [48, 49] сульфолан предложен в качестве экстрагента для извлечения ароматических соединений серы из бензиновой фракции. Из газойля каталитического крекинга при 50°C в ходе шестиступенчатой экстракции сульфоланом было выделено 89.1 мас% серы при соотношении растворитель:нефтепродукт 4:1.

Протонодонорные растворители, такие как фенол, метилцеллозольв, тетрагидрофуруриловый спирт, фурфуроловый спирт, этилен- и полиэтиленгликоли, эффективны для экстракционного извлечения сульфидной серы [50–59]. А. А. Гайле и соавторы опубликовали несколько работ, посвященных обессериванию нефтяных фракций (полученных при переработке высокосернистых нефтей Южного Узбекистана с высоким содержанием азота и преобладанием сульфидов) с помощью различных экстрагентов [50–52]. Для повышения выхода рафината использовали фенол, содержащий 8 мас% воды, а также неполярный

растворитель — гексан для эффективного разделения фаз. В ходе семиступенчатой противоточной экстракции дизельной фракции, содержащей 2.02 мас% серы, в том числе 1.42 мас% сульфидной, экстрагентом фенолом с 8 мас% воды при массовом соотношении к сырью 3:1 (при 50°C) получен рафинат с выходом 64.8 мас% и содержанием серы 0.23 мас%. При тех же условиях в присутствии дополнительного неполярного растворителя — гексана при его массовом соотношении к сырью 0.5:1 выход рафината повысился до 72.6 мас%, содержание серы в нем составило 0.38 мас% [51].

В работе [53] экстракционное выделение соединений серы из нефтей проводили в проточном режиме с использованием центробежных экстракторов. Для извлечения серы из сырых нефтей Ашальчинского и Ромашкинского месторождений была оценена эффективность применения различных органических экстрагентов. Показано, что наиболее эффективными для извлечения серы из нефти Ромашкинского месторождения в центробежных экстракторах являются раствор метанола (степень извлечения сернистых соединений из нефти составляет 13.3%), для нефти Ашальчинского месторождения — диметилформамид:вода (18.6%). Применение дополнительной пробоподготовки, заключающейся в ультразвуковой и (или) магнитной обработке нефти в сочетании с ее окислением и нагреванием, повышало эффективность извлечения соединений серы из образцов нефти на 20–40%.

Как правило, органические растворители отличаются токсичностью, летучестью и легковоспламеняемостью, поэтому ряд исследований [54, 55] посвящен поиску «зеленых» растворителей, таких как водорастворимые полиэтиленгликоли, относящиеся к протонодонорным растворителям. Полиэтиленгликоли характеризуются низкой вязкостью (динамическая вязкость 58–85 МПа·с при 20°C), высокой температурой кипения (>150°C). Применение полиэтиленгликоля-200 позволило снизить содержание дибензотиофена в модельном растворе на 98% с 512 до 10 мг·л<sup>-1</sup> за три цикла экстракции. Эффективность извлечения различных тиофеновых производных при этом меняется в ряду дибензотиофен (76%) > бензотиофен (69%) > диметилдибензотиофен (43%) в зависимости от электронной плотности и пространственной структуры молекулы соединения серы. Установлено, что эффективность экстракции с использованием полиэтиленгликоля не зависит от температуры и исходного содержания серы в нефти. Низкая вязкость полиэтиленгликоля-200 способствует эффективному массообмену, равновесие достигается менее чем за 3 мин во

всех экспериментах. Полиэтиленгликоль повторно использовали пять циклов, а затем регенерировали методом адсорбции с помощью активного углерода [54].

В работе [55] исследован ряд спиртов для извлечения дибензотиофена из *n*-октана. Авторы показали, что увеличение количества гидроксильных групп в спиртах положительно влияет на эффективность экстракции соединений серы и изменяется в следующей последовательности: полиэтиленгликоль-400 > > 2-фенилэтанол > тетраэтиленгликоль > бензиловый спирт > метанол > этиленгликоль > глицерин. 99.99% дибензотиофена было выделено за одну стадию экстракции при соотношении модельный раствор:экстрагент 1:1 и 25°C в течение 30 мин.

В работе [56] описываются преимущества применения модифицированных полиэтиленгликолей по сравнению с их классическими аналогами. Использование метоксиполиэтиленгликоля-500 и диметилового эфира полиэтиленгликоля-500 позволило повысить селективность и эффективность экстракции тиофеновых соединений из модельных растворов в октане (содержащих до 25% толуола в качестве ароматического углеводорода) по сравнению с полиэтиленгликолями-200, 400 и 600. Экстракционную активность модифицированных полиэтиленгликолей определяет наличие связи между атомом активного кислорода и ароматическим атомом водорода тиофеновых соединений серы, с одной стороны, и групповое сходство С—О—С в модифицированных полиэтиленгликолях и С—S—С в тиофеновых производных — с другой. Степень извлечения тиофена, бензотиофена, дибензотиофена, 4,6-диметилдибензотиофена из октана при использовании модифицированных полиэтиленгликолей составила 64.1, 76.4, 80.6, 63.2% соответственно. 4,7,10-Триоксатридекан-1,13-диамин — растворитель на основе полиэтиленгликоля и диаминовой группы позволяет извлекать бензотиофен, дибензотиофен и диметилдибензотиофен из гептана с эффективностью 67, 74 и 53% соответственно. Значение коэффициента распределения дибензотиофена в случае применения 4,7,10-триоксатридекан-1,13-диамина было на 3.66 выше, чем у полиэтиленгликолей, и аналогично значениям для диметилового эфира полиэтиленгликоля и кислотосодержащих ионных жидкостей. Снижение концентрации дибензотиофена в октане с 500 до 20 мг·л<sup>-1</sup> стало возможным после трех ступеней экстракции [57].

Ряд авторов утверждают, что при смешивании органических растворителей разной природы селективность и растворяющая способность экстракционной смеси могут быть доведены до оптимальных значений. Смесь диметилацетамид-диметилформа-

мид-тетраметилсульфон (3:1:1) при объемном соотношении экстрагента к модельному бензину 1:1 при 30°C выделяет до 92.5% дибензотиофенов за одну ступень экстракции и 99.1% общей серы за пять ступеней. Растворители после трех экстракционных циклов были восстановлены адсорбционным методом [60]. 99.1% серы было извлечено из бензиновой фракции смесью *N*-метилпирролидон-диметилформамид-этиленгликоль (2:1:1) при соотношении экстрагент:топливо 1:2 при 30°C за 5 мин при наличии микроволнового излучения мощностью 500 Вт [61].

Применение диметилформамид + этиленгликоль (10 мас%) по выходу рафината (69.8%) и чистоте прямогонной фракции дизельного топлива (степень извлечения соединений серы составляет 79.5%) превосходит систему *N*-метилпирролидон + этиленгликоль, но требует в 2 раза больше экстракционных ступеней при одинаковом объемном соотношении растворителя к нефтяному сырью [62, 63].

В работе [37] исследовано влияние некоторых соразтворителей, таких как этиленгликоль, полиэтиленгликоль, ацетонитрил и *N*-метилпирролидон, на селективность и емкость диметилформамида при экстракции соединений серы из дизельного топлива. Результаты показывают, что по мере увеличения концентрации этилен- и полиэтиленгликолей (до 2000 мг·л<sup>-1</sup>) в диметилформамиде степень извлечения сернистых соединений уменьшалась с 67.1 до 56.7%. Близкие степени экстракции соединений серы из нефтяного сырья — 58.6 и 51.9% были достигнуты при использовании смесей *N*-метилпирролидон-ацетонитрил и диметилформамид-ацетонитрил. По сравнению с чистым диметилформамидом использование смеси диметилформамид-*N*-метилпирролидон (1:1) позволило добиться повышения степени выделения серы из дизельной фракции до 70%. Однако добавление *N*-метилпирролидона в диметилформамид привело к усложнению процесса восстановления растворителя и высоким потерям дизельного топлива.

### Экстракция водными растворами кислот и щелочей

Щелочная очистка является привлекательным методом обессеривания из-за экономичности реагентов и простоты исполнения. Гидроксид натрия эффективно извлекает из нефтепродуктов сероводород, легкие меркаптаны и тиолы, но практически непригоден для выделения тяжелых меркаптанов и полициклических соединений серы, которые характеризуются слабыми кислотными свойствами и низкой



растворимостью в воде. Сотрудниками Волжского научно-исследовательского института углеводородного сырья (ВНИИУС) разработана двустадийная схема щелочной демеркаптации тенгизской нефти [64]. Применение 5%-ного раствора NaOH при соотношении экстрагент:нефть 20:1 и температуре 65°C позволяет получить на выходе углеводородное сырье с содержанием этил- и метилмеркаптанов не более 5 мг·л<sup>-1</sup> с последующей каталитической регенерацией щелочного раствора путем окисления меркаптидов кислородом воздуха до дисульфидов. Регенерированная щелочь возвращается в производственный цикл, а смесь побочных продуктов — диалкилдисульфидов предложено использовать для получения диметилдисульфида — ингибитора коксообразования при пиролизе газового сырья, тиофена и элементарной серы на установке Клауса.

Результаты работы [65] подтверждают селективность щелочного и щелочно-спиртового растворов для выделения меркаптанов. Так, 15%-ный раствор NaOH количественно извлекает тиофенол из модельной смеси, состоящей из различных соединений серы (тиофенол, додекантиол, тиофен, дибензотиофен, метилсульфид) в гептане и октане. Последующая экстракция 50%-ным раствором NaOH в этаноле выделяет 100% додекантиола. С использованием щелочной очистки также было извлечено до 56.7% соединений серы из тяжелой нефти месторождения Аль-Халфайя на юге Ирака с содержанием серы 5.8 мас% [66].

При использовании в процессе щелочной демеркаптанации в качестве экстрагента водного раствора аммиака концентрацией не менее 25 мас% отпадает необходимость в стадии окислительной каталитической регенерации отработанной щелочи [67]. Аммиак, взаимодействуя с сероводородом и легкими меркаптанами, образует соли аммония (сульфиды, гидросульфиды и меркаптиды), которые легко разлагаются до исходного аммиака, сероводорода и меркаптанов в результате гидролиза при нагревании (кипячении) отработанных водно-аммиачных растворов. В этом может заключаться одно из конкурентных преимуществ предлагаемой технологии очистки перед применением NaOH. 42% меркаптанов было извлечено из модельного раствора аммиачной водой за один цикл статической экстракции и количественно за пять циклов. Использование динамической экстракции в противоточном режиме дает возможность выделить 87% меркаптанов.

В исследовании [68] извлечение тиофена, бензотиофена и дибензотиофена из модельного топлива проводили с использованием водных растворов HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>4</sub>OH, NaOH и NaCl в

различных концентрациях. Среди всех вышеуказанных веществ 10%-ный раствор HCl при соотношении экстрагент:модельное топливо 2:1 при 50°C обладает наибольшей эффективностью в случае выделения тиофенов (50%). При этом степень очистки модельного топлива от бензотиофена и дибензотиофена довольно низкая и составляет 28.2 и 26.8% соответственно. Из двух образцов бензина при равных условиях экстракции раствором HCl было извлечено 89.2 и 29.17% соединений серы.

Очистка нефтяного сырья серной кислотой заключается в преобразовании сернистых соединений — меркаптанов в дисульфиды и сернистый ангидрид, тиофены — в тиофенсульфоокислоты и оксид серы. Дисульфиды, сульфиды, тетрагидротиофены и сульфоны хорошо растворяются в серной кислоте. Сероводород перед кислотной очисткой удаляют промывкой раствором щелочи или окислением кислородом до элементарной серы. Применение сернокислотного метода очистки сопровождается потерями продуктов, реакцией полимеризации, образованием кислых гудронов [69].

### Экстракция ионными жидкостями

Ионные жидкости были использованы в качестве альтернативы органическим растворителям для десульфурации нефтяных фракций. Ионные жидкости — это соли, температура плавления которых ниже температуры кипения воды, т. е. ниже 100°C [11].

Ионные жидкости состоят из органических катионов (имидазол, пиридин, изохинолон, аммоний, фосфоний и сульфоний) и неорганических/органических анионов ([Cl]<sup>-</sup>, [NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [CH<sub>3</sub>COO]<sup>-</sup>, [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup>, [Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [(CN)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>). Физико-химические свойства ионных жидкостей зависят от сочетания катиона и аниона, соответственно варьированием двух составляющих ионных жидкостей можно добиться получения оптимальных свойств экстрагента. Межмолекулярные взаимодействия ионных жидкостей, которые включают в себя водородные связи, ван-дер-ваальсово, π-π и ионные парные взаимодействия, значительно сложнее по сравнению с классическими растворителями, что влияет на их селективность и емкость [70]. В настоящее время известно более тысячи различных ионных жидкостей, большое число работ опубликовано по экстракции соединений серы из модельных растворов и сравнительно небольшое — из реальных дизельных и бензиновых фракций с помощью ионных жидкостей [19–22, 70–92].

Большое внимание уделяется ионным жидкостям с температурой плавления ниже комнатной. Идеальные ионные жидкости характеризуются высокой емкостью и селективностью по отношению к соединениям серы, низкими величинами перекрестной растворимости, вязкости, давления пара, хорошей термостабильностью, электропроводностью, высокой скоростью разделения фаз после смешивания, большинство известных ионных жидкостей, как правило, не воспламеняются и малотоксичны [20, 22, 71]. Следует отметить, что использование ионных жидкостей в промышленных масштабах ограничивается их высокой стоимостью, наличием примесей в синтезированных образцах ионных жидкостей, низкими коэффициентами распределения сернистых соединений. Кроме того, галоген-анионсодержащие ионные жидкости токсичны и легко гидролизуются, характеризуются высокой вязкостью, что существенно ограничивает их промышленное применение [21].

В 2001 г. А. Босман и соавт. [72] впервые применили ионные жидкости для удаления соединений серы из топливных фракций. В работе Н. С. Коботаевой и Т. С. Скороходовой [73] выделение соединений серы из прямогонной дизельной фракции Омского НПЗ (200–360°C, общее содержание серы 0.349 мас%) проводили экстракцией на основе имидазолсодержащих ионных жидкостей, а также галогенидов и трифторацетатов переходных металлов. Экстракционное выделение соединений серы из дизельного топлива с применением ионных жидкостей в отсутствие солей металлов позволило снизить содержание общей серы в дизельном топливе с 0.34 до 0.2–0.14 мас%, а добавление трифторацетатов металлов к ионным жидкостям на основе бутилимидазола — до 0.06–0.05 мас%.

Авторы [74] предполагают, что соли металлов, обладающие электроноакцепторными свойствами, обеспечивают дополнительное комплексообразование с сернистыми соединениями за счет пары электронов на атомах серы и незанятых орбиталей иона переходного металла, при этом трифторацетаты переходных металлов обладают более сильными электроноакцепторными свойствами, чем галогениды. Степень извлечения соединений серы из бензиновой фракции (общее содержание серы 740 мг·мл<sup>-1</sup>) при экстракции ионной жидкостью типа кислоты Льюиса, состоящей из 1-гидрид-3-метилимидазолий хлорида и хлорида меди(I) [HMIM]Cl/[CuCl] составила 23.2% при соотношении экстрагент:топливо 1:1. Использование ионной жидкости на основе 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и хлорида меди [BMIM][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] при соотношении экстрагент:топливо 1:5 позволило выделить 23.4 и 21.6% тиофенов из модельного раствора и

бензиновой фракции с содержанием серы 680 мг·л<sup>-1</sup> соответственно [75].

В работе Х. Чу и соавт. [76] на примере сероочистки двух образцов дизельной фракции проводили сравнительный анализ эффективности ионных жидкостей, синтезированных на основе тетрафторбората, в качестве аниона и катионов — алкилимидазола и пиридина (алкиламещенные группы — C<sub>4</sub> и C<sub>8</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Было показано, что увеличение длины алкиламещенной группы положительно влияет на экстракционную способность ионной жидкости. При этом ионные жидкости на основе имидазола демонстрируют более высокую степень экстракции, чем ионные жидкости на основе пиридина, предположительно вследствие схожести строения кольца извлекаемых соединений серы и имидазола. Степень извлечения серы из дизельного топлива недостаточно высока и составляет 29.96 и 39.76% при использовании 1-октил-3-метилимидазолий тетрафторбората [C<sub>8</sub>MIM][BF<sub>4</sub>] при соотношении экстрагент:топливо 1:1.

Экстракцию бензиновой фракции проводили с использованием дикатионных ионных жидкостей на основе имидазола и пиридина [77]. Наиболее эффективным экстрагентом для выделения соединений серы является ионная жидкость на основе гидросульфата 1-этил-3-метилимидазолия [C<sub>2</sub>(MIM)<sub>2</sub>][(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Степень извлечения серы из фракции бензина может достигать 79.72% при температуре 30°C и массовом соотношении экстрагент:бензин 2:1 за одну стадию экстракции в течение 30 мин. После пяти циклов экстракции содержание серы в образцах бензина было снижено до менее чем 10 мкг·г<sup>-1</sup>. Дикатионные ионные жидкости по сравнению с монокатионными имеют более высокую π-электронную плотность в ароматическом кольце, что приводит к более сильному π-π-взаимодействию катионов с ароматическими соединениями серы и соответственно более эффективному выделению серы из нефтяного сырья.

В исследовании [78] прослеживается иная зависимость: применение пиридинсодержащих ионных жидкостей в качестве экстрагентов позволило выделить до 94.3% дибензотиофенов из полиальфаолефина (Synfluid PAO 6) по сравнению с имидазольными ионными жидкостями, при использовании которых степень извлечения сернистых соединений из модельного раствора составляет 90.2%. Аналогичные результаты описаны и в работе [79]. Авторы статьи связывают рост степени экстракции тиофена и дибензотиофена из модельного раствора с увеличением размера ионов в ионной жидкости: катионов в ряду пиридин > имидазол > пирролидин и анионов — бис-три(фторметансульфон)имид [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> >

> трифторметансульфонат  $[\text{OTf}]^-$  > гексафторфосфат  $[\text{PF}_6]^-$  > тетрафторборат  $[\text{BF}_4]^-$ . Положительная корреляция между объемом ионов и эффективностью экстракции позволяет предположить, что последнее обусловлено увеличением площади поверхности контакта между компонентами ионной жидкости и соединением серы посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Исследование влияния размера катиона в ионной жидкости на эффективность экстракции соединений серы также отражено в работах [80, 81]. Авторы утверждают, что с увеличением размера катиона (увеличение длины алкильной группировки) кулоновское взаимодействие катиона с анионом ионной жидкости уменьшается, а  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействие ненасыщенных связей соединений серы с имидазольным кольцом ионной жидкости увеличивается. Алкильная группа является электронодонорной группой, увеличение длины алкилзамещенной группы способствует увеличению электронной плотности в ароматическом кольце экстрагента и вносит положительный вклад в экстракционный механизм. Так, применение 1-гексил-3-(2-метоксикарбонилэтил)-3-имидазолий дицианамид  $[\text{C}_2\text{COOCH}_3\text{IMC}_6\text{H}_{13}][\text{N}(\text{CN})_2]$  позволило выделить до 62% дибензотиофена из н-додекана по сравнению с ионной жидкостью, содержащей более короткое алкильное звено — 1-этил-3-(2-метоксикарбонилэтил)-3-имидазолий дицианамид  $[\text{C}_2\text{COOCH}_3\text{IMC}_2\text{H}_5][\text{N}(\text{CN})_2]$  (34%). Увеличение размера аниона вызывает дополнительное увеличение коэффициента распределения серы.

В работе [82] рассмотрена селективность ионной жидкости на примере 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфата  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  и 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторбората  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  по отношению к основным соединениям серы, содержащимся в топливных фракциях. Показано, что для тиолов и сульфидов характерны низкие степени извлечения, в то время как для ароматических соединений прослеживается зависимость дибензотиофен > бензотиофен > тиофен > 3-метилтиофен в соответствии с уменьшением электронной плотности на атоме серы. Вероятный механизм экстракции сернистых соединений данными ионными жидкостями сводится к образованию жидких клатратов и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействию имидазольного кольца экстрагента с ароматическим соединением серы. Выделение сернистых соединений из образцов дизельного топлива и бензина осложнено наличием в них различных гомологов, степень извлечения которых снижается из-за стерического эффекта алкильной группы в ароматических кольцах и других примесей, кото-

рые способны ингибировать процесс обессеривания. Кроме того, алифатические и алициклические соединения серы, присутствующие в реальных образцах, не обладают ароматическими свойствами и полярностью и не могут образовывать  $\pi$ - $\pi$ -связи с ионными жидкостями, поэтому не экстрагируются. Содержание серы в бензиновой фракции снижается на 80 и 72.2%, в дизельной фракции — 57.1 и 53.6% при экстракции  $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$  и  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  соответственно за четыре цикла при соотношении топливо:экстрагент 5:1 в течение 30 мин при 30°C.

Имидазольные и бензимидазольные ионные жидкости с полиэтиленгликолем и аллил- или бензил- двойными функциональными группами были предложены для выделения дибензо- и 4,6-диметилдибензотиофенов из додекана [83]. Исследования показали, что эффективность экстракции соединений серы в основном зависит от катиона ионной жидкости, в то время как анионы (дицианамид  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$  > три(фторметансульфон)имид  $[\text{NTf}_2]^-$  > тиоцианат  $[\text{SCN}]^-$  > тетрафторборат  $[\text{BF}_4]^-$ ) оказывают лишь незначительное влияние на степень извлечения соединений серы из модельного раствора. Чем больше длина эфирной цепи в имидазольном катионе, тем ниже вязкость ионной жидкости, тем выше эффективность экстракционного выделения сернистых соединений. Электростатические взаимодействия атомов кислорода эфирной группы с ароматическими соединениями серы также будут способствовать эффективности очистки. Результаты, полученные для н-бензилимидазольных ионных жидкостей, сопоставимы с результатами для ионных жидкостей на основе н-аллила. Экстрагенты на основе н-аллилбензимидазола показали более высокие степени экстракции соединений серы из додекана, чем соответствующие ионные жидкости на основе имидазола (69 против 59% для дибензотиофена; 52 против 29% для 4,6-диметилдибензотиофена). Бензимидазольные ионные жидкости обеспечивают повышенные  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия с гетероциклическими соединениями за счет более крупных планарных ароматических  $\pi$ -электронных систем. При этом увеличение числа н-эфирных групп бензимидазола оказывает негативное влияние на эффективность выделения дибензотиофена и не связано с извлечением 4,6-диметилдибензотиофена.

В исследованиях [84, 85] изучалось поведение ионных жидкостей, включающих разные комбинации катионов и анионов. Авторы утверждают, что оба компонента вносят вклад в емкость и селективность ионной жидкости, в то время как анион отвечает за гидрофобность и гидрофильность экстрагента, температуру плавления, термическую и электрохими-

ческую стабильность и вязкость. В работе [84] экстракцию модельного раствора и реального топлива проводили ионными жидкостями, синтезированными на основе *N*-бутилпиридина [BPy] и *N*-этилпиридина [EPy] в качестве катионов и нитрат-, тетрафторборат-, ацетат-анионов. Показано, что степень извлечения соединений серы снижается в ряду *N*-бутилпиридин тетрафторборат [BPy][BF<sub>4</sub>] > *N*-бутилпиридин нитрат [BPy][NO<sub>3</sub>] > *N*-бутилпиридин ацетат [BPy][Ac] > *N*-этилпиридин тетрафторборат [EPy][BF<sub>4</sub>] > *N*-этилпиридин нитрат [EPy][NO<sub>3</sub>] > *N*-этилпиридин ацетат [EPy][Ac] в соответствии с уменьшением длины алкильной группировки пиридинового кольца, а также при переходе от модельной смеси тиофенов (45.5%) к реальным образцам (38.1%). В работе [85] для экстракции дибензотиофена из модельных растворов и дизельной фракции из восьми комбинаций кислотных ионных жидкостей наиболее эффективным был выбран экстрагент на основе имидазольного кольца и *n*-толуолсульфонат-аниона. При этом реакционная способность дибензотиофена снижалась с увеличением метильных групп в его гомологах. Применение 1-(4-сульфокислота)бутил-3-метилимидазолий *n*-толуолсульфоната [(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>HMIM][Tos] позволило снизить за 25 мин содержание общей серы в образце дизельного топлива с 438 до 45 мг·л<sup>-1</sup> за пять стадий экстракции при 80°C и соотношении топливо:экстрагент 4:1.

Дицианамид 1-бутил-3-метилимидазол превосходит по экстракционной способности дицианамид 1-этил-3-метилимидазол и позволяет извлекать из бензиновой и дизельной фракций до 18.63 и 32.82% серы за одну стадию экстракции и до 56.51 и 69.54% за шесть стадий при соотношении экстрагент:топливо 1:1. Обессеривание фракций топлива авторы объясняют образованием двойной π-π-связи между ароматическим кольцом соединений серы с кольцом катиона имидазола и анионом дицианамида [86].

Преимущество двойной π-π-связи на примере ионных жидкостей, состоящих из одного катиона 3-бутил-4-метилтиазола и разных анионов — дицианамида [DCA], тиоцианата [SCN], гексафторфосфата [PF<sub>6</sub>], тетрафторбората [BF<sub>4</sub>], показал Х. Чен [87]. 64% дибензотиофенов и 45% тиофенов было удалено из модельного топлива 3-бутил-4-метилтиазол дицианамидом [BMTH][DCA] при соотношении экстрагент:модельный раствор 1:1, при 25°C в течение 20 мин. Содержание серы в бензине и дизельном топливе сократилось с 558 до 20 мг·л<sup>-1</sup> за пять циклов экстракции и от 547 до 8 мг·л<sup>-1</sup> после четырех циклов соответственно. 1-Бутил-3-метилимидазол ацетат ([BMIM][Ac]) выбран в качестве наиболее эффектив-

ного экстрагента для извлечения *n*-бутилмеркаптана из *n*-гексана. 95.8% (с 200 до 8.34 мг·л<sup>-1</sup>) меркаптана было удалено при комнатной температуре при массовом соотношении ионной жидкости к модельному раствору 1:20 после одного цикла экстракции в течение 11 ч [88].

Протонные ионные жидкости — новый тип экстрагентов, которые могут быть легко синтезированы с помощью обмена протонов между кислотой и основанием Бренстеда. Они характеризуются простым синтезом, экономичностью, низкой вязкостью, экологичностью, высокой растворимостью в воде и полярных соединениях. В работе [89] были синтезированы и изучены ионные жидкости на основе аминов в качестве катионов: трис(3,6-диоксагептил)-амин [TDA], триэтиламин [TEA], трипропиламин [TPA], трипентиламин [TPEA], а также жирных и ароматических кислот в качестве анионов: муравьиная [Fo], уксусная [Ac], пропионовая [Pr], бензойная [BA], салициловая [SA], молочная [LA] и гликолевая [GA] кислоты. Показано, что эффективность экстрагентов увеличивается в ряду триэтилформиат аммония [TEA][Fo] < трипропилформиат аммония [TPA][Fo] < трипентилформиат аммония [TPEA][Fo], однако по мере роста алкильной цепи растет и взаимная растворимость компонентов экстракционной системы. Высокая степень извлечения серы из додекана трис(3,6-диоксагептил)формиатом аммония [TDA][Fo], вероятно, обусловлена взаимодействием активного атома кислорода звеньев этиленгликоля с атомом водорода ароматического кольца соединений серы. Стоит отметить, что растворимость ионных жидкостей на основе TDA в модельном растворе значительно ниже по сравнению с другими аминами, что можно объяснить сильными гидрофильными свойствами этиленгликолевых звеньев в TDA. Ионные жидкости на основе TDA, состоящие из жирных кислот, имеют более высокие коэффициенты распределения по сравнению с ароматическими, но и значительные потери из-за высокой растворимости в модельном топливе, которая возрастает в ряду трис(3,6-диоксагептил)пропионат аммония [TDA][Pr] > трис(3,6-диоксагептил)-ацетат аммония [TDA][Ac] > трис(3,6-диоксагептил)-формиат аммония [TDA][Fo]. Степень экстракции соединений серы из додекана ионными жидкостями на основе TDA и гидроксикислот (LA, GA) ниже, чем у других ионных жидкостей. 72.68% тиофена, 76.31% бензотиофена и 83.94% дибензотиофена было извлечено при соотношении топливо:экстрагент 1:1 экстрагентом трис(3,6-диоксагептил)салицилатом аммония [TDA][Sa] при 25°C за 5 мин. Восстановление ионных жидкостей достигалось методом реэкстракции

петролейным эфиром. Эффективность экстракции бензо- и дибензотиофенов из октана была изучена для девяти протонных ионных жидкостей, синтезированных на основе 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундек-7-ена[DBU], N,N-диметилэтанолamina [DМEОA], N-метилимидазола [MIM], N-метилморфолина [NMM], N-формилморфолина [NFM] и муравьиной [Fo], уксусной [Ac], пропионовой [Pr], n-масляной кислот [Bu], фенола [Ph] [90]. Зависимость степени экстракции соединений серы от природы катиона при одном анионе (Fo) распределялась в следующем порядке: [DBU] (82.55%) > [NFM] (61.03%) > [NMIM] (43.95%) > [NMM] (32.95%). Близкие значения степеней извлечения бензо- (84–81%) и дибензотиофена (85–81%) в зависимости от природы аниона авторы объясняют сравнительно небольшим размером аниона по сравнению с катионом. Степень извлечения дибензотиофена уменьшается в ряду 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундек-7-ена ацетат [DBU][Ac] > 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундек-7-ена пропионат [DBU][Pr] > > 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундек-7-ена бутират [DBU][Bu] > 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундек-7-ена формиат[DBU][Fo] > 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундек-7-ена фенолят [DBU][Ph], для бензотиофена — [DBU][Pr] > [DBU][Ac] > [DBU][Bu] > [DBU][Fo] > > [DBU][Ph]. Для 4,6-диметилдибензотиофена вследствие стерического эффекта характерны более низкие величины степени экстракции из модельного раствора — 67.62% до 53.57%, которые уменьшаются в следующем порядке: [DBU][Ph] > [DBU][Pr] > > [DBU][Bu] > [DBU][Ac] > [DBU][Fo]. После трех циклов экстракции при [DBU][Pr]:модельное топливо 1:1 степень извлечения для дибензотиофена, бензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена составила 98.33, 98.67 и 94.26% соответственно. Регенерация экстрагента осуществлялась методом реэкстракции с использованием циклогексана.

В исследовании [91] бис-(2-этилгексил)-фосфорную кислоту использовали в качестве экстракцион-

ного агента для выделения тиофеновых соединений из пяти образцов нефтей. Максимальная степень извлечения составила 53%, экстракционную смесь нагревали примерно 1 ч при температуре до 250°C при постоянном перемешивании (700 об·мин<sup>-1</sup>) и концентрации ионной жидкости 2 об%.

Описывается, что эффективность процесса экстракции ионными жидкостями возрастает, если соединения серы предварительно окисляют до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, так как окисленные соединения серы имеют значительно более высокий коэффициент распределения [92].

Для регенерации ионных жидкостей, как правило, используется ректификация в пределах диапазона температурной стабильности экстрагента, а также водная экстракция водорастворимых ионных жидкостей [19, 20].

### Глубокие эвтектические растворители

Глубокие эвтектические растворители являются новым классом растворителей и активно изучаются в настоящее время. Глубокие эвтектические растворители обладают сходными с ионными жидкостями свойствами, однако отличаются еще более низкой токсичностью и стоимостью, биоразлагаемы. Глубокие эвтектические растворители состоят из двух и более компонентов, способных формировать эвтектическую смесь с точкой плавления значительно ниже, чем у каждого отдельного компонента [93].

Открытие глубоких эвтектических растворителей, которые были синтезированы из смеси четвертичных солей аммония и хлорида цинка, принадлежит А. П. Аббот и соавт. [94, 95]. Известно четыре вида глубоких эвтектических растворителей (табл. 2) [23, 95].

Глубокие эвтектические растворители III типа являются наиболее изученными и включают в себя два основных компонента: акцептор водородных связей

**Таблица 2**  
Классификация эвтектических растворителей [23, 24, 95]

Тип	Формула	M; Z
I	$Cat^+ X^- \cdot zMCl_x$ (соль четвертичного аммония + хлорид металла)	M: Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In, Cu, Ag, Cd, La, Y
II	$Cat^+ X^- \cdot zMCl_x \cdot yH_2O$ (соль четвертичного аммония + гидрат хлорида металла)	M: Cr, Co, Cu, Ni, Fe, La, Ca, Mg
III	$Cat^+ X^- \cdot zRZ$ (соль четвертичного аммония + донор водородной связи)	Z: CONH <sub>2</sub> , COOH, OH
IV	$MCl_x^+ RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}$ (хлорид металла + донор водородной связи)	M: Al, Zn; Z: CONH <sub>2</sub> , OH

и донор водородных связей. В качестве акцепторов водородных связей используются холиновая соль и четвертичные соли аммония, фосфония и сульфония. Донором водородной связи могут выступать многоосновные спирты (глицерол, этиленгликоль, полиэтиленгликоль), ароматические соединения (бензойная кислота), органические кислоты (лимонная, щавелевая, малоновая и т. д.), амиды (мочевина) [23, 24, 95].

Физико-химические свойства глубоких эвтектических растворителей могут варьироваться в зависимости от состава эвтектической смеси. Применение эвтектического растворителя на основе холин хлорида и фенола (1:4) при объемном соотношении экстрагент: модельный раствор 2.5:1 и 40°C позволило извлечь до 91.5, 95.4 и 99.2% тиофенов, бензо- и дибензотиофенов из гептана соответственно. Описана возможность восстановления глубоких эвтектических растворителей экстракцией диэтиловым эфиром, показано, что даже через пятнадцать циклов его применения не наблюдалось снижение экстракционной емкости [96]. 90% тиофена было выделено из раствора, моделирующего бензиновую фракцию с использованием системы холин хлорид–глицерол (1:3) при объемном соотношении экстрагента к топливу 1:1 за пять стадий экстракции [97]. В работе [98] был синтезирован и исследован ряд металлокомплексных эвтектических растворителей на основе хлорида холина и различных хлоридов металлов ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{ZnCl}_2$ ) с использованием дифенилгуанидина и 1,5-дифенилкарбазида в качестве комплексообразователей. 95.2% дибензотиофена, 94.5% 3-метилтиофена, 92.1% тиофена из октана были выделены при массовом соотношении экстрагента (холин хлорида на основе Sn-дифенилкарбазида) к модельному топливу 1:25 в течение 10 мин при 35°C за один цикл экстракции. Авторы утверждают, что механизм экстракции связан как с  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействием фенольных колец комплексообразователя и тиофеновых компонентов, так и с  $\pi$ -комплексобразованием олова(II) с электронной парой сернистых соединений. Экстрагент на основе холин хлорида и пропионовой кислоты (1:3) был предложен для выделения бензотиофена из октана [99]. 64.9% серы было удалено при температуре 37°C и ультразвуковой обработке за 10 мин при соотношении экстрагент:модельный раствор 1:3 в одну стадию экстракции.

В работе [100] были синтезированы и исследованы три эвтектических растворителя на основе диэтиленгликоля в качестве донора водородной связи и тетрабутиламмоний бромида, холин хлорида, метилтрифенилфосфоний бромида как акцепторов. Все три эвтектических растворителя характеризуются близки-

ми величинами степени извлечения тиофена (68%) из гептана. Это говорит о том, что сера, присутствующая в тиофене, взаимодействует только с кислородом диэтиленгликоля. Для 2-метилтиофена и дибензотиофена степень извлечения из модельного топлива зависит больше от природы акцептора водородной связи и изменяется в ряду тетрабутиламмоний бромид > метилтрифенилфосфоний бромид > холин хлорид. При отношении экстрагент:модельный раствор, равном 0.1, и 30°C тетрабутиламмоний хлорид:диэтиленгликоль (1:4) извлекает до 91.77% дибензотиофена и 86.24% 2-метилтиофена из гептана за 60 мин.

В исследовании [101] на примере 28 различных эвтектических растворителей, состоящих из семи солей бромида тетраалкиламмония (от  $\text{C}_2$  до  $\text{C}_8$ ) и четырех алкилдиолов ( $\text{C}_2$ – $\text{C}_5$ ), изучали взаимосвязь между составляющими экстрагента и его физико-химическими свойствами: температурой плавления, вязкостью, плотностью и полярностью, экстракционной способностью, растворимостью и селективностью по отношению к тиофенам, бензо- и дибензотиофенам. Среди акцепторов водородной связи с  $\text{C} < 4$  эффективность удаления соединений серы из модельных смесей увеличивалась по мере сокращения длины алкильных цепей акцептора и ее удлинения у донора. Однако противоположная тенденция наблюдалась при  $\text{C} > 4$ . Степень извлечения бензо- и дибензотиофенов повышалась при использовании более длинноцепочечных акцепторов и короткоцепочечных доноров. Природа акцептора водородной связи наиболее сильно влияет на эффективность удаления бензо- и дибензотиофенов по сравнению с тиофенами. Несмотря на то что максимальное извлечение серы стало возможным при использовании тетрагептил- и тетраоктиламмоний хлорида с этиленгликолем (1:4), оптимальным был выбран экстрагент на основе тетраэтиламмоний бромида и 1,4-бутандиола (1:4) с учетом его низкой растворимости в модельном растворе, возможности регенерации водой и стоимости. Данный экстрагент позволил снизить содержание серы в модельном растворе от 1500 до  $< 10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  за пять стадий.

В работе [102] синтезированы 16 эвтектических растворителей на основе четвертичных аммониевых и фосфониевых солей с различными полиэтиленгликолями. Показано, что экстракционная эффективность тиофенов и бензотиофенов зависит не только от длины алкильной цепи соли четвертичного аммония, но и молекулярной массы полиэтиленгликоля и изменяется в следующем порядке: этиленгликоль < тетраэтиленгликоль < полиэтиленгликоль-200 < полиэтиленгликоль-300 < полиэтиленгликоль-400  $\approx$  полиэтиленгликоль-600. До 65% тиофена и 85%

бензотиофена может быть извлечено из модельного раствора экстрагентом на основе тетрабутиламмония хлорида и полиэтиленгликоля-400 (1:2). Экстрагент регенерировали путем промывания водой, при этом бензотиофен выпадал в осадок, а тиофен переходил в водную фазу. При объемном соотношении тетрабутиламмония бромид и полиэтиленгликоля к раствору, моделирующему бензиновую фракцию, 1:1 и комнатной температуре степень извлечения дибензотиофена и тиофена достигала 82.40 и 62.16% соответственно, при этом в качестве донора водородной связи применяли полиэтиленгликоль-600 [103]. Добавление 10% эмульгаторов (Тритон X-100 и додецилсульфат натрия), способствующих увеличению площади контакта, доступной для массопереноса к эвтектическому растворителю, позволило лишь незначительно увеличить степень извлечения дибензотиофена и тиофена — на 2 и 8% соответственно. Было также исследовано влияние различных типов гликолей на экстракцию соединений серы. Максимальное извлечение серы из модельного топлива было достигнуто при введении 50% полиэтиленгликоля-400 и составило 91.47 и 80.89% для дибензотиофена и тиофена соответственно. Проточная экстракция в боровосиликатном канале с внутренним диаметром 0.5 мм и длиной 600 мм позволила добиться выделения до 95.65% тиофена и 98.78% дибензотиофена из раствора, моделирующего дизельное топливо, экстрагентом полиэтиленгликоль-200:тетрабутиламмоний бромид (1:2) за четыре цикла, при этом время установления равновесия в экстракционной системе составило всего 40 с [104]. 88% дибензотиофена было удалено из модельного раствора за 4 цикла экстракции при использовании метилтрифенилфосфоний бромид и тетраэтилгликоля (1:4) при объемном соотношении экстрагента к модельному раствору 1:1 и 20°C [105]. Использование системы тетрабутилфосфоний бромид:сульфолан (1:4) в качестве экстрагента дало возможность снизить содержание тиофена и дибензотиофена из их индивидуальных растворов в гептане до 67 и 86% соответственно и количественно извлечь из смешанного раствора, моделирующего бензиновую фракцию с концентрацией серы 4599 мг·л<sup>-1</sup>, за четыре стадии экстракции при соотношении экстрагента к топливу 1:1 и 25°C в течение 15 мин [106].

В работе [107] тригексил(тетрадецил)фосфоний тетрафторборат ([НТТР][BF<sub>4</sub>]) был использован в качестве экстракционного реагента для выделения дибензотиофена, тиофена, бензотиофена и их гомологов из образцов дизельной и бензиновой фракций. Содержание серы в дизельном топливе было снижено с 180 до 40.5 мг·л<sup>-1</sup> (77.5%), в бензине — с 75 до

12.5 мг·л<sup>-1</sup> (83.33%) после пяти стадий экстракции с массовым соотношением [НТТР][BF<sub>4</sub>]:топливо 1:1 при 30°C. Авторы утверждают, что экстрагенты на основе катиона фосфония являются наиболее эффективными реагентами для извлечения дибензотиофена из жидких топлив, степень экстракции серы может достигать 92.6%. Тригексил(тетрадецил)фосфоний бис-(трифторметилсульфонил)амид (CyphosIL-109) отличается меньшей эффективностью при аналогичных условиях многостадийной экстракции: степень извлечения соединений серы для дизельного топлива составила 69.44%, для фракции бензина — 78.67% [108].

Экстракцию тиофена и его производных из модельного раствора и образца нефти проводили эвтектическими растворителями, состоящими из соли AlCl<sub>3</sub>, хлорпарафина-52 и шести ароматических соединений (бензол, толуол, *орто*-ксилол, *пара*-ксилол, этилбензол, хлорбензол). Степень извлечения серы уменьшалась в ряду толуол > *пара*-ксилол > *орто*-ксилол > этилбензол > бензол > хлорбензол в зависимости от электронодонорной способности бензольного кольца. 6%-ный эвтектический растворитель на основе толуола позволил выделить из гептана до 99.81% тиофена, 99.65% бензотиофена и 89.64% дибензотиофена соответственно. Авторы утверждают, что механизм процесса обессеривания определяется, с одной стороны, π-π-взаимодействием тиофеновой серы с ароматическим кольцом экстрагента, с другой — образованием комплекса между соединением серы и анионом экстрагента. Содержание серы в образце нефти было снижено с 682 до 48.4 мг·л<sup>-1</sup> [109].

Изучена экстракция тиофена и бензотиофена из двух образцов коммерческого дизельного топлива с использованием эвтектического растворителя, содержащего бромид тетраэтилфосфония и FeCl<sub>3</sub> в мольном соотношении 2:1 и 1.5:1. Степень обессеривания дизельного топлива не превышала 33% за одну стадию экстракции, за шесть ступеней содержание серы было снижено с 286 до 40 мг·л<sup>-1</sup> [110].

В исследовании [111] были предложены трехкомпонентные экстрагенты на основе тетрабутиламмоний хлорида, полиэтиленгликоля-200 и FeCl<sub>3</sub> (4:1:0.05). По сравнению с существующими традиционными двухкомпонентными эвтектическими растворителями трехкомпонентные системы показали себя более эффективными экстрагентами; помимо взаимодействия водородных связей ионы металлов в экстрагенте действовали как координационные соединения. Степень извлечения бензотиофенов из октана за один цикл составила 89.5%.

В работе [112] были синтезированы эвтектические растворители на основе тетрабутиламмония бромида и карбоновых кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой, щавелевой, малоновой, адипиновой) в качестве доноров водородной связи. В зависимости от типа извлекаемого соединения серы из модельного раствора экстракционная способность эвтектических растворителей изменяется в следующем порядке: муравьиная  $\approx$  уксусная > пропионовая > щавелевая > > малоновая > адипиновая кислоты для тиофенов; муравьиная > пропионовая > уксусная > щавелевая > > малоновая > адипиновая кислоты для бензотиофенов; пропионовая > уксусная > щавелевая > муравьиная > малоновая > адипиновая кислоты для дибензотиофенов. Экстрагент на основе муравьиной кислоты превосходит остальные смеси не только по экстракционной емкости, но и по низким значениям перекрестной растворимости. За одну стадию экстракции из бензиновой и дизельной фракций было удалено 40.94 и 35.27% соединений серы соответственно при соотношении экстрагент:топливо 2:1. В течение четырех циклов экстракции из бензина и дизельного топлива было выделено 83.61 и 70.21% серы. Авторы предполагают, что основным механизмом экстракции является образование водородной связи между соединениями серы и эвтектическим растворителем.

Экстрагент на основе триэтиламина, безойной кислоты и ее аналогов использовали для извлечения серы из *n*-октана [113]. Физико-химические свойства и растворимость эвтектического растворителя контролировали введением различных функциональных групп в ароматическую кислоту. Степень извлечения соединений серы из октана изменяется в ряду дибензотиофен (81%) > бензотиофен (76.5%) > > тиофен (59%) в соответствии с уменьшением их электронной плотности. Концентрация серы была снижена за 10 мин с 500 до <10 мг·л<sup>-1</sup> в процессе экстракции триэтиламин:*o*-гидроксibenзойной кислотой после трех циклов при массовом соотношении экстрагента к модельному раствору 1.5:1 и температуре 25°C. Следует отметить, что степень извлечения для бензотиофена была стабильной после десяти циклов экстракции.

Смесь полиэфирамина и муравьиной кислоты (1:10) дает возможность удалить до 72.16% дибензотиофена, 63.96% бензотиофена и 53.01% тиофена из октана при соотношении экстрагент:модельный раствор 1:1 при 30°C в течение 15 мин [114]. При сохранении условий очистки содержание серы в реальном образце топлива было снижено с 3205 до 1010 мг·л<sup>-1</sup> за пять стадий экстракции.

Природный эвтектический растворитель на основе бетаина в качестве акцептора водородных связей и леулиновой кислоты как донора (1:7) позволяет выделять до 27% тиофена из *n*-декана при комнатной температуре и соотношении экстрагент:модельный раствор 1:1 за 4 ч [115]. Применение бинарных реагентов, состоящих из ионных жидкостей — гидросульфата и дигидрофосфата *N*-метилпироллидина [Hnmp][HSO<sub>4</sub>], [Hnmp][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] и органического растворителя — диметилформамида (1:1), способствует не только увеличению экстракционной эффективности, но и снижению себестоимости экстрагента [116]. До 95% серы было извлечено из модельного раствора и до 69–71% из реальных образцов бензиновых фракций за пять стадий экстракции при соотношении экстрагент:реальный образец 2:1 и 40°C.

### Сверхкритическая флюидная экстракция

Вода в сверхкритическом состоянии ( $T_{кр} = 374^\circ\text{C}$ ,  $P_{кр} = 22.1$  МПа) обладает уникальными свойствами: низкой вязкостью и диэлектрической проницаемостью, высокой плотностью, способностью растворять газы и неполярные органические вещества и участвовать в окислительно-восстановительных реакциях [117].

В исследованиях [25, 117, 118] на примере конверсии соединений серы показано, что обессеривание нефти и нефтяных фракций осуществляется в результате термолиза алифатических C—S-связей по свободнорадикальному механизму. Сероводород является конечным продуктом очистки нефтяного сырья. Вода в сверхкритическом состоянии неэффективна для разрушения стабильных тиофеновых ароматических колец. Преобразование соединений серы в сверхкритических условиях осуществляется в следующем порядке: алкилсульфиды  $\sim$  ароматические сульфиды  $\gg$  3-метилтиофен > тиофен > > бензо- и дибензотиофен. Присутствие катализатора положительно влияет на скорость и степень очистки нефтяного сырья от ароматических соединений серы.

Обессеривание тяжелой нефти (компания Saudi Aramco) и двух модельных смесей — гексилсульфида и дибензотиофена в гексадекане в среде сверхкритической воды проводили в присутствии катализаторов — наночастиц ZnO, MoO<sub>3</sub> и MoS<sub>2</sub> [119]. В отсутствие катализаторов степень извлечения сернистых соединений из нефти составляет всего 6–7%, а добавление наночастиц MoS<sub>2</sub> позволяет увеличить данный параметр в 2 раза — до 12%. Конверсия гексилсульфида в гексадекане составила  $\sim$ 85% и слабо зависела от добавления катализаторов. 25% дибен-



зотиофена было выделено из модельного раствора в присутствии катализатора ZnO.

Применение сверхкритической воды позволяет проводить обессеривание тяжелых нефтей и битумов, способствует снижению их вязкости [26, 119]. В работе [120] для преобразования 3-метилтиофена, дифенил-, дибензил- и н-гексилсульфидов применяли метанол в сверхкритическом состоянии при температуре 350°C и 13 МПа в атмосфере Ar. Конверсия дибензил- и н-гексилсульфида составила 100 и 65% соответственно, превращение дифенилсульфида составило 12%, что эквивалентно результатам, полученным при использовании воды в сверхкритическом состоянии + муравьиной кислоты. Для 3-метилтиофена наблюдались одиночные случаи реакции элиминирования или замещения метильных групп. Процесс сверхкритической экстракции требует высокой температуры и давления, что делает его неэкономичным, требует тщательного контроля технологического процесса. В настоящее время использование только сверхкритической флюидной экстракции не позволяет достигнуть уровня содержания серы в нефтяном сырье, указанных в ряде современных требований и стандартов качества топлива. Будущее сверхкритической флюидной экстракции скорее всего связано с развитием метода не как самостоятельной технологии, а как составляющей других методов обессеривания: гидродесульфурации, окислительного обессеривания.

### Заключение

В настоящем обзоре систематизированы результаты экстракционного выделения серосодержащих соединений из нефтяного сырья с использованием различных экстракционных систем. Показано, что эффективность экстракционной очистки нефти и нефтепродуктов от серосодержащих компонентов зависит от состава используемой экстракционной системы, формы нахождения соединений серы, физико-химических особенностей нефтяного сырья и условий проведения процесса. Полярные органические растворители и щелочные водные растворы имеют приоритет при промышленной реализации процесса обессеривания нефти и ее фракций. Как правило, для полной очистки нефтяного сырья требуется несколько циклов экстракции.

За последние годы опубликовано значительное число исследовательских работ, посвященных синтезу и изучению свойств новых типов экстрагентов — ионных жидкостей и глубоких эвтектических растворителей. Большинство изученных ионных жидкостей

и эвтектических растворителей имеют преимущества перед классическими растворителями: экологичность, стабильность, высокую емкость и селективность по отношению к соединениям серы при низких значениях давления пара, вязкости, растворимости, многообразие, простоту синтеза. В настоящее время практическое применение новых растворителей для очистки нефти и нефтепродуктов от сернистых соединений ограничено их высокой стоимостью, необходимостью расширения экспериментальной базы на реальных образцах.

Отмечено использование метода сверхкритической флюидной экстракции для обессеривания нефти и нефтяных фракций.

Применение экстракционных технологий очистки нефти от серосодержащих соединений может быть дополнено другими методами обессеривания, например гидродесульфурацией или окислительным обессериванием.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00904). Обзор литературных данных, опубликованных в разделах «Экстракция ионными жидкостями», «Глубокие эвтектические растворители», выполнен в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН 0137-2019-0020.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Катасонова Олеся Николаевна*, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4220-8830>

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

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

### Список литературы

- [1] *Большаков Г. Ф.* Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986. 243 с.
- [2] *Шмаль Г., Замрий А., Викторова Р., Алиева Л.* Нефть без серы — это реальность // Нефтегаз. вертикаль. 2020. № 3–4. С. 102–108. <http://www.ngv.ru/magazines/article/neft-bez-sery-eto-realnost/>

- [3] *Saleh T. A.* Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment // *Trends Environ. Anal. Chem.* 2020. V. 25. ID e00080. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00080>
- [4] *Song C., Ma X.* New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization // *Appl. Catal. B.* 2003. V. 41. N 1–2. P. 207–238. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00212-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00212-6)
- [5] *Javadli R., Klerk A.* Desulfurization of heavy oil // *Appl. Petrochem. Res.* 2012. V. 1. P. 3–19. <https://doi.org/10.1007/s13203-012-0006-6>
- [6] *Pawelec B., Navarro R. N., Campos-Martin J. M., Fierro J. L. G.* Towards near zero-sulfur liquid fuels: A perspective review // *Catal. Sci. Technol.* 2011. V. 1. P. 23–42. <https://doi.org/10.1039/C0CY00049C>
- [7] *Aitani A. M., Ali M. F., Al-Ali H. H.* A review of non-conventional methods for the desulfurization of residual fuel // *Pet. Sci. Technol.* 2000. V. 18. N 5–6. P. 537–553. <https://doi.org/10.1080/10916460008949859>
- [8] *Babich I. V., Moulijn J. A.* Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review // *Fuel.* 2003. V. 82. P. 607–631. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00324-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00324-1)
- [9] *Srivastava V. C.* An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // *RSC Adv.* 2012. V. 2. P. 759–783. <https://doi.org/10.1039/C1RA00309G>
- [10] *Song C.* An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // *Catal. Today.* 2003. V. 86. N 1–4. P. 211–263. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00412-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00412-7)
- [11] *Al-Degs Y. S., El-Sheikh A. H., Al Bakain R. Z., Newman A. P., Al-Ghouti M. A.* Conventional and upcoming sulfur-cleaning technologies for petroleum fuel: A review // *Energy Technol.* 2016. V. 4. N 6. P. 679–699. <https://doi.org/10.1002/ente.201500475>
- [12] *Rang H., Kann J., Oja V.* Advances in desulfurization research of liquid fuel // *Oil Shale.* 2006. V. 23. N 2. P. 164–176. <https://kirj.ee/public/oilshale/oil-2006-2-9.pdf>
- [13] *Song C., Ma X.* Ultra-deep desulfurization of liquid hydrocarbon fuels: Chemistry and process // *Int. J. Green Energy.* 2004. V. 1. N 2. P. 167–191. <https://doi.org/10.1081/GE-120038751>
- [14] *Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S.* Recent advances in the science and technology of ultralow sulfur diesel (ULSD) production // *Catal. Today.* 2010. V. 153. N 1–2. P. 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- [15] *Федяева О. Н., Востриков А. А.* Перспективы использования сверхкритической воды в качестве химически активной и экологически безопасной среды для переработки тяжелого углеводородного сырья // *Вестн. РФФИ.* 2017. № 1 (93). С. 114–122. [https://www.rfbr.ru/rffi/ru/bulletin/o\\_2039792#114](https://www.rfbr.ru/rffi/ru/bulletin/o_2039792#114)
- [16] *Kumar S., Srivastava V. C., Nanoti S. M.* Extractive desulfurization of gas oils: A perspective review for use in petroleum refineries // *Sep. Purif. Rev.* 2017. V. 46. N 4. P. 319–347. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1288633>
- [17] *Cusack R. W., Fremeaux P., Otto Y. N. V.* A fresh look at liquid-liquid extraction, part 1: Extraction systems // *Chem. Eng.* 1991. V. 98. N 2. P. 66–76.
- [18] *Гайле А. А., Клементьев В. Н.* Перспективные методы разделения и очистки нефтепродуктов с использованием селективных растворителей (обзор) // *Химия и хим. технология.* 2018. № 46. С. 39–45.
- [19] *Abro R., Abdeltawa A. A., Al-Deyab S. S., Yu G., Qaz A. Q., Gaoa S., Chen X.* A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids // *RSC Adv.* 2014. N 4. P. 35302–35317. <https://doi.org/10.1039/C4RA03478C>
- [20] *Ibrahim M. H., Hayyan M., Hashim M. A., Hayyan A.* The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review // *Renew. Sust. Energy. Rev.* 2017. V. 76. P. 1534–1549. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.194>
- [21] *Swapnil D.* Ionic Liquids (A Review): The green solvents for petroleum and hydrocarbon industries // *Res. J. Chem. Sci.* 2012. V. 2. N 8. P. 80–85. <http://isca.me/rjcs/Archives/v2/i8/15.ISCA-RJCS-2012-110.pdf>
- [22] *Гайле А. А., Верещажин А. В., Клементьев В. Н.* Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 1. Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов (обзор) // *ЖПХ.* 2019. Т. 52. № 4. С. 411–435 [*Gaile A. A., Klement'ev V. N., Vereshchagin A. V.* Refining of diesel and ship fuels by extraction and combined methods. Part 1. Use of ionic liquids as extractants // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 4. P. 453–475. <https://doi.org/10.1134/S1070427219040013>].
- [23] *Chandran D., Khalid M., Walvekar R., Mubarak N. M., Dharaskar S., Wong W. Y., Gupta T. C. S. M.* Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization: A review // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 275. P. 312–322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.051>
- [24] *Majid M. F., Mo H. F.* Futuristic advance and perspective of deep eutectic solvent for extractive desulfurization of fuel oil: A review // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 306. ID 112870. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112870>
- [25] *Qi W., Li Y., Liu Z., Li X., Jiang Y., Sun H.* Decomposition mechanism of thiophene compounds in heavy oil under supercritical water // *Chem. Eng. Sci.* 2020. V. 228. ID 115979. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115979>
- [26] *Timko M. T., Ghoniem A. F., Green W. H.* Upgrading and desulfurization of heavy oils by supercritical water // *J. Supercritical Fluids.* 2015. V. 96. P. 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.015>

- [27] Bedda K., Hamada B., Semikin K.V., Kuzichkin N. V. Desulfurization of light cycle oil by extraction with polar organic solvents // *Pet Coal*. 2019. V. 61. N 6. P. 1352–1360. [https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2019/11/PC-X-2019\\_Bedda-140.pdf](https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2019/11/PC-X-2019_Bedda-140.pdf)
- [28] Верецагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Лазуненко Ф. А. Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ-2000 «ПО «КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» N-метилпирролидоном // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2017. № 40. С. 69–76.
- [29] Kumar S., Srivastava V. C., Raghuvanshi R., Nanoti S. M., Sudhir N. Removal of refractive sulfur and aromatic compounds from straight-run, fluidized catalytic cracking, and coker gas oil using N-methyl-2-pyrrolidone in batch and packed-bed extractors // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. N 7. P. 4634–4643. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00834>
- [30] Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Хасанова А. А. Экстракционная очистка атмосферного газойля смешанными экстрагентами и экстракционными системами, включающими неполярный растворитель // *Нефтеперераб. и нефтехимия*. 2015. № 12. С. 3–6.
- [31] Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Спецов Е. А. Экстракционная очистка прямогонной и депарафинированной фракций атмосферного газойля установки Л-24-10/2000 // *Нефтеперераб. и нефтехимия*. 2015. № 10. С. 6–11.
- [32] Шишкин С. Н., Гайле А. А., Бакаушина Д. А., Кузичкин Н. В. Экстракционная очистка легкого газойля висбрекинга // *ЖПХ*. 2013. Т. 86. № 5. С. 707–710 [Shishkin S. N., Gaile A. A., Bakaushina D. A., Kuzichkin N. V. Extractive purification of light visbreaker gasoil // *Russ. J. Appl. Chem*. 2013. V. 86. N 5. P. 654–657. <https://doi.org/10.1134/S1070427213050078>].
- [33] Верецагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Лазуненко Ф. А., Воробьева А. Р. Получение судовых топлив экстракционной очисткой вакуумных газойлей с использованием роторно-дискового экстрактора // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2019. № 49 (75). С. 32–35.
- [34] Saha B., Sengupta S., Selvin R. Comparative studies of extraction ability of organic solvents to extract thiophene from model fuel // *Sep. Sci. Technol*. 2019. V. 55. N 6. P. 1123–1132. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1580292>
- [35] Kumar S., Srivastava V. C., Kumar A., Nanoti S. M. Effect of gas oil composition on performance parameters of extractive desulfurization process // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 25293–25301. <https://doi.org/10.1039/C5RA27757D>
- [36] Kumar S., Srivastava V. C., Nanoti S. M., Nautiyal B. R., Siyaram. Removal of refractory sulfur and aromatic compounds from straight run gas oil using solvent extraction // *RSC Adv*. 2014. N 4. P. 38830–38838. <https://doi.org/10.1039/C4RA05841K>
- [37] Mokhtar W. N. A. W., Bakar W. A. W. A., Ali R., Kadir A. A. A. Optimization of extractive desulfurization of Malaysian diesel fuel using response surface methodology/Box-behnken design // *J. Ind. Eng. Chem*. 2015. V. 30. P. 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.05.033>
- [38] Toteva V., Topalova L., Manolova P. Extractive dearomatization and desulphurization of a distillate gasoil cut with dimethylformamide // *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy*. 2007. V. 42. N 1. P. 17–20. <https://dl.uctm.edu/journal/node/j2007-1/02-Toteva-17-20.pdf>
- [39] Гайле А. А., Чистяков В. Н., Колдобская Л. Л., Колесов В. В. Экстракционная очистка легких газойлей висбрекинга и замедленного коксования диметилформамидом // *Нефтеперераб. и нефтехимия*. 2011. № 12. С. 23–27.
- [40] Kobotaeva N. S., Skorokhodova T. S., Andrienko O. S., Marakina E. I., Sachkov V. I. Extractants based on coordinating liquid polar solvents for removal of sulfur compounds from diesel fuels // *Appl. Sci*. 2018. V. 8. ID 1259. <https://doi.org/10.3390/app8081259>
- [41] Ляпина Н. К., Марченко Г. Н., Парфенова М. А., Галкин Е. Г., Гришина Р. Е., Нугуманов Р. М. Идентификация сераорганических соединений, выделенных диметилформамидом из архангельской нефти // *Башкир. хим. журн*. 2007. Т. 14. № 1. С. 55–61.
- [42] Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Спецов Е. А. Экстракционная очистка смеси атмосферного газойля и легкого висбрекинга диметилформамидом // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2015. № 31. С. 72–74.
- [43] Mokhtar W. N. A. W., Bakar W. A. W. A., Rusmidah Ali R., Kadir A. A. A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng*. 2014. V. 45. P. 1542–1548. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.03.017>
- [44] Karonis D., Pettas P., Lois C., Bardakos D. Upgrade of low sulfur light cycle oil with acetonitrile as extraction solvent // *IOSR J. Appl. Chem. (IOSR-JAC)*. 2019. V. 12. N 5. P. 34–42. <https://doi.org/10.9790/5736-1205013442>
- [45] Toteva V. Extractive dearomatization and desulphurisation of light cycle oil // *Oxid. Commun*. 2010. V. 33. N 1. P. 147–155. <https://scibulcom.net/en/article/U57nM1kxkVMvTWlbpAJW>
- [46] Pasadakis N., Karonis D., Mintza A. Detailed compositional study of the light cycle oil (LCO) solvent extraction products // *Fuel Process. Technol*. 2011. V. 92. N 8. P. 1568–1573. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.03.023>

- [47] *Верещагин А. В., Гайле А. А., Клементьев В. Н., Долгов С. А.* Экстракционная очистка легкого вакуумного газойля установки АВТ-6 ООО «ПО КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» ацетонитрилом // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2018. № 45. С. 37–42.
- [48] *Adzamic T., Serti'c-bionda K., Marcec-rahelic N.* Modeling of the FCC gasoline desulfurization process by liquid extraction with sulfolane // *Pet. Sci. Technol.* 2010. V. 28. P. 1936–1945. <https://doi.org/10.1080/10916460903330056>
- [49] *Adzamic T., Sertiæ-Bionda K., Zoretia Z.* Desulfurization of FCC gasoline by extraction with sulfolane and furfural // *Nafta.* 2009. V. 60. N 9. P. 485–490. [https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id\\_clanak\\_jezik=65039](https://hrcak.srce.hr/index.php?show=clanak&id_clanak_jezik=65039)
- [50] *Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колесов В. В., Колдобская Л. Л.* Экстракционная очистка высокосернистой дизельной фракции от сераорганических соединений и ароматических углеводородов // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 3. С. 465–474 [*Gaile A. A., Saifidinov B. M., Kolesov V. V., Koldobskaya L. L.* Extractive refining of high-sulfur diesel fraction to remove organic sulfur compounds and aromatic hydrocarbons // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 3. P. 464–472. <https://doi.org/10.1134/S1070427210030171>].
- [51] *Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колесов В. В., Колдобская Л. Л.* Многоступенчатая противоточная экстракция сераорганических соединений и аренов из высокосернистой дизельной фракции // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 3. С. 475–478 [*Gaile A. A., Saifidinov B. M., Kolesov V. V., Koldobskaya L. L.* Multistep countercurrent extraction of organic sulfur compounds and arenes from the high-sulfur diesel fraction // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 3. P. 473–476. <https://doi.org/10.1134/S1070427210030183>].
- [52] *Гайле А. А., Сайфидинов Б. М., Колдобская Л. Л.* Экстракционная очистка дизельной фракции от сераорганических соединений и ароматических углеводородов // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2011. № 3. С. 11–15.
- [53] *Катасонова О. Н., Савонина Е. Ю., Марютина Т. А.* Экстракционное выделение соединений серы из сырых нефтей в проточном режиме // ЖАХ. 2020. Т. 75. № 2. С. 109–115. <https://doi.org/10.31857/s0044450220020073> [*Katasonova O. N., Savonina E. Y., Maryutina T. A.* Extraction separation of sulfur compounds from crude oils in a flow-through mode // *J. Analit. Chem.* 2020. V. 75. P. 148–153. <https://doi.org/10.1134/S1061934820020070>]
- [54] *Kianpour E., Azizian S.* Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // *Fuel.* 2014. V. 137. P. 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.096>
- [55] *Li Z., Yingna Cui Y., Li C., Shen Y.* Deep desulfurization of fuels based on deep eutectic theory // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 219. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.003>
- [56] *Gao J., Zhu S., Dai Y., Xiong C., Lib C., Yang W., Jiang X.* Performance and mechanism for extractive desulfurization of fuel oil using modified polyethylene glycol // *Fuel.* 2018. V. 233. P. 704–713. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.101>
- [57] *Moghadam F. R., Kianpour E, Azizian S., Yarie M., Zolfigol M. A.* Extractive desulfurization of liquid fuel using diamineterminated polyethylene glycol as a very low vapour pressure and green molecular solvent // *Royal Soc. Open Sci.* 2020. V.7. ID 200803. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.200803>
- [58] *Petkov P., Tasheva J., Stratiev D.* Extraction approach for desulphurization and dearomatization of middle distillates // *Petroleum & Coal.* 2004. V. 42. N 2. P. 13–18. [https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/dlm\\_uploads/2017/07/pc\\_petkov.pdf](https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/dlm_uploads/2017/07/pc_petkov.pdf)
- [59] *Ляпина Н. К., Ахметов А. Ф., Красильникова Ю. В., Парфенова М. А., Органюк О. В.* Распределение общей серы в концентратах металлопорфиринов тюменской и демкинской нефтей // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. № 4. С. 105–107.
- [60] *Zhao K., Cheng Y., Liu H., Yang C., Qiu L. Zeng G., He H.* Extractive desulfurization of dibenzothiophene by mixed 1 extractant of 2 N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide and tetramethylene sulfone: Optimization by Box–Behnken design // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 66013–66023. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1570259>
- [61] *Mesdour S., Boufades D., Moussiden A., Hamada B.* Extractive dearomatization, denitrification and desulfurization of gas oil fractions by a mixed extractant of N,N-methylpyrrolidone, N,N-dimethylformamide and ethylene glycol via microwave radiations // *Pet. Sci. Technol.* 2019. V. 37. N 15. P. 1755–1762. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1570259>
- [62] *Hassan S. I., Sif El-Din O. I., Tawfik S. M.* Solvent refining of straight run diesel fuel by various solvents phase equilibrium // *J. Appl. Sci. Res.* 2009. V. 5 P. 515–521. <http://www.aensiweb.com/old/jasr/jasr/2009/515-521.pdf>
- [63] *Abd El-Aty D. M., Sif El-Din O. I., Hassan S. I., Tawfik S. M., Hanafi S.* Evaluation of some organic solvents for refining diesel fuel fraction // *Pet. Sci. Technol.* 2009. V. 27. P. 861–873. <https://doi.org/10.1080/10916460802096279>
- [64] *Копылов А. Ю., Мазгаров А. М., Вильданов А. Ф.* Совершенствование технологии демеркаптанизации Тенгизской нефти на основе экстракционного процесса // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 4. С. 45–53.
- [65] *Савонина Е. Ю., Катасонова О. Н., Марютина Т. А.* Изучение селективности экстрагентов для

- извлечения сераорганических соединений из модельных растворов // Завод. лаб. 2020. Т. 86. № 3. С. 5–10.  
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-3-5-10>
- [66] *Abd Al-Khodor Y. A., Albayati T. M.* Employing sodium hydroxide in desulfurization of the actual heavy crude oil: Theoretical optimization and experimental evaluation // *Process Safety Environmental Protection*. 2020. V. 136. P. 334–342.  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.01.036>
- [67] *Акопян А. В., Андреев Б. В., Анисимов А. В., Есева Е. А., Тараканов А. В., Устинов А. С., Клейменов А. В., Кондрашев Д. О., Храпов Д. В., Есипенко Р. В.* Экстракция меркаптанов из легких углеводородных смесей аммиачной водой // *ЖПХ*. 2019. Т. 92. № 6. С. 808–816 [*Akopyan A. V., Andreev B. V., Anisimov A. V., Eseva E. A., Tarakanova A. V., Ustinov A. S., Kleimenov A. V., Kondrashev D. O., Khrapov D. V., Esipenko R. V.* Extraction of mercaptans from light hydrocarbon mixtures with aqueous ammonia // *Russ. J. Appl. Chem*. 2019. V. 92. N 6. P. 865–873.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427210030183>].
- [68] *Saha B. Sengupta S.* Extraction of thiophenic sulfur compounds from model fuel using a water-based solvent // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 996–1004.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01842>
- [69] *Харлампиди Х. Э.* Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // *СОЖ*. 2000. Т. 6. № 7. С. 42–46. [http://window.edu.ru/resource/464/21464/files/0007\\_042.pdf](http://window.edu.ru/resource/464/21464/files/0007_042.pdf)
- [70] *Paucar N. E., Kiggins P., Blad B., De Jesus K., Afrin F., Pashikanti S., Sharma K.* Ionic liquids for the removal of sulfur and nitrogen compounds in fuels: A review // *Environ. Chem. Lett*. 2021. P. 1–24.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-020-01135-1>
- [71] *Khalilov A. B., Ibrahimova M. J., Huseynov H. J., Abbasov V. M.* Selective treatment methods of the refinery and petrochemical products by solvent extraction with ionic liquids // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2019. Т. 27. С. 109–119.  
<https://doi.org/10.15372/KhUR2019117>
- [72] *Bösmann A., Datsevich L., Jess A., Lauter A., Schmitz C., Wasserscheid P.* Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids // *Chem. Commun*. 2001. P. 2494–2495.  
<https://doi.org/10.1039/B108411A>
- [73] *Коботаева Н. С., Скороходова Т. С.* Ионные жидкости как экстрагенты серосодержащих соединений дизельного топлива // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 4. С. 476–482.  
<https://doi.org/10.31857/S0028242120040061>
- [74] *Wang J. L., Zhao D. S., Li K. X.* Extractive desulfurization of gasoline using ionic liquid based on CuCl // *Pet. Sci. Technol*. 2012. V. 30. P. 2417–2423.  
<https://doi.org/10.1080/10916466.2010.518194>
- [75] *Huang C., Chen B., Zhang J., Liu Z., Li Y.* Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids // *Energy Fuels*. 2004. V. 18. P. 1862–1864. <https://doi.org/10.1021/ef049879k>
- [76] *Chu X., Hu Y., Li J., Liang Q., Liu Y., Zhang X., Peng X., Yue W.* Desulfurization of diesel fuel by extraction with [BF<sub>4</sub>]-based ionic liquids // *Chin. J. Chem. Eng*. 2008. V. 16. N 6. P. 881–884.  
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60010-0](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60010-0)
- [77] *Li J., Lei X.-J., Tang X.-D., Zhang X.-P., Wang Z.-Y., Jiao S.* Acid dicationic ionic liquids as extractants for extractive desulfurization // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 4079–4088.  
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00307>
- [78] *Al Kaisy G. M. J., Mutalib M. I. A., Bustam M. A., Leveque J.-M., Muhammad N.* Liquid-liquid extraction of aromatics and sulfur compounds from base oil using ionic liquids // *J. Environ. Chem. Eng*. 2016. V. 4. N 4. P. 4786–4793.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.011>
- [79] *Player L. C. Chan B., Lui M. Y., Masters A. F., Maschmeyer T.* Toward an understanding of the forces behind extractive desulfurization of fuels with ionic liquids // *ACS Sustainable Chem. Eng*. 2019. V. 7. P. 4087–4093.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05585>
- [80] *Nie Y., Li C., Meng H., Wang Z.* N,N-dialkylimidazolium dialkylphosphate ionic liquids: Their extractive performance for thiophene series compounds from fuel oils versus the length of alkyl group // *Fuel Process. Technol*. 2008. V. 8. P. 978–983.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.04.003>
- [81] *Raj J. J., Magaret S., Pranesh M., Lethesh K. C., Devi W. C., Mutalib M. I. A.* Extractive desulfurization of model fuel oil using ester functionalized imidazolium ionic liquids // *Sep. Purif. Technol*. 2018. V. 196. P. 115–123.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.050>
- [82] *Dharaskar S. A., Wasewar K. L., Varma M. N., Shende D. Z.* Ionic liquids: Energy efficient novel solvent for the extractive desulphurisation of liquid fuels // *Int. J. Energy Technol. Policy*. 2016. V. 12. N 2. P. 105–121.  
<http://www.inderscience.com/offer.php?id=75659>
- [83] *Butt H. S., Lethesh K. C., Fiksdahl A.* Fuel oil desulfurization with dual functionalized imidazolium based ionic liquids // *Sep. Purif. Technol*. 2020. V. 248. ID 116959.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116959>
- [84] *Wang J., Zhao D., Zhou E., Dong Z.* Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids // *J. Fuel Chem. Technol*. 2007. V. 35. N 3. P. 293–296.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(07\)60022-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(07)60022-X)
- [85] *Liu D., Gui J., Song L., Zhang X., Sun Z.* Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with task-

- specific ionic liquids // *Pet. Sci. Technol.* 2008. V. 26. P. 973–982.  
<https://doi.org/10.1080/10916460600695496>
- [86] *Asumana C., Haque M. R., Yu L., Wu X., Chen X., Yu G.* Desulfurization of real fuel oils by extraction with ionic liquids // *Sep. Sci. Technol.* 2013. V. 48. P. 2582–2588.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2013.804559>
- [87] *Chen X., Liu G., Yuan S., Asumana C., Wang W., Yu G.* Extractive desulfurization of fuel oils with thiazolium-based ionic liquids // *Sep. Sci. Technol.* 2012. V. 47. P. 819–826.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2011.637281>
- [88] *Li X., Zhang J., Li J., Chen B.* Investigation of the performance of ionic liquids of removal of mercaptan/methanol from light oil: A computational and experimental study // *Fuel.* 2019. V. 239. P. 502–510.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.052>
- [89] *Wang O., Zhang T., Zhang S., Fan Y., Chen B.* Extractive desulfurization of fuels using trialkylamine-based protic ionic liquids // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V. 231. ID 115923.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115923>
- [90] *Ren Z., Wei L., Zhou Z., Zhang F., Wei Liu W.* Extractive desulfurization of model oil with protic ionic liquids // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. N 9. P. 9172–9181.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01936>
- [91] *Attia M., Farag S., Jaffer S. A., Chaouki J.* Metal and sulfur removal from petroleum oil using a novel demetallization-desulfurization agent and process // *J. Clean. Prod.* 2020. V. 275. ID 124177.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124177>
- [92] *Rodríguez-Cabo B., Rodríguez H., Rodil E., Arce A., Soto A.* Extractive and oxidative-extractive desulfurization of fuels with ionic liquids // *Fuel.* 2014. V. 117. P. 882–889.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.012>
- [93] *Chandran D., Khalida M., Walvekar R., Mubarak N. M., Dharaskar S., Wong W. Y., Gupta T. C. S. M.* Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization: A review / *J. Mol. Liq.* 2019. V. 275. P. 312–322.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.051>
- [94] *Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Munro H. L., Rasheed R. K., Tambyrajah V.* Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains // *Chem. Commun.* 2001. P. 2010–2011.  
<https://doi.org/10.1039/b106357j>
- [95] *Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S.* Deep eutectic solvents (DESs) and their applications // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 21. P. 11060–11082.  
<https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- [96] *Makoś P., Boczkaj G.* Deep eutectic solvents based highly efficient extractive desulfurization of fuels — eco-friendly approach / *J. Mol. Liq.* 2019. V. 296. ID 111916.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111916>
- [97] *Kučan K. Z., Rogošić M.* Purification of motor fuels by means of extraction using deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2018. V. 94. P. 1282–1293.  
<https://doi.org/10.1002/jctb.5885>
- [98] *Shirazinia S. R., Semnani A., Nekoeinia M., Shirani M., Akbari A.* Novel sustainable metal complex based deep eutectic solvents for extractive desulphurisation of fuel // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 301. ID 112364.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112364>
- [99] *Almashjary K. H., Khalid M., Dharaskar S., Jagadish P., Walvekar R., Gupta T. C. S. M.* Optimisation of extractive desulfurization using choline chloride-based deep eutectic solvents // *Fuel.* 2018. V. 234. P. 1388–1400.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.005>
- [100] *Jha D., Haider M. B., Kumar R., Balathanigaimani M. S.* Extractive desulfurization of fuels using diglycol based deep eutectic solvents // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. ID 104182.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104182>
- [101] *Lee H., Kang S., Jin Y., Jung D., Park K., Li K., Lee J.* Systematic investigation of the extractive desulfurization of fuel using deep eutectic solvents from multifarious aspects // *Fuel.* 2020. V. 264. ID 116848.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116848>
- [102] *Lima F., Gouvenaux J., Branco L. C., Silvestre A. J. D., Marrucho I. M.* Towards a sulfur clean fuel: Deep extraction of thiophene and dibenzothiophene using polyethylene glycol-based deep eutectic solvents // *Fuel.* 2018. V. 234. P. 414–421.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.043>
- [103] *Mjalli F. S., Rahma W. S. A., Al-Wahaibi T., Al-Hashmi A. A.* Superior liquid fuel desulfurization through emulsification solvent extraction using polymeric-based eutectic solvents // *Chin. J. Chem. Eng.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.03.033>
- [104] *Al-Azzawi M., Mjalli F. S., Al-Hashmi A., Al-Wahaibi T., Abu-jdayil B.* Optimal liquid fuel extractive desulfurization in micro and mini-channels // *Chem. Eng. & Processing: Process Intensification.* 2019. V. 140. P. 43–51.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.04.012>
- [105] *Sudhir N., Yadava P., Nautiyal B. R., Singh R., Rastogi H., Chauhan H.* Extractive desulfurization of fuel with methyltriphenyl phosphonium bromide-tetraethylene glycol-based eutectic solvents // *Sep. Sci. Technol.* 2020. V. 55. N 3. P. 554–563.  
<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1569061>
- [106] *Lima F., Dave M., Silvestre A. J. D., Branco L. C., Marrucho I. M.* Concurrent desulfurization and denitrogenation of fuels using deep eutectic solvents //

- ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 11341–11349.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00877>
- [107] *Dharaskar S., Sillanpa M., Tadi K. K.* Sulfur extraction from liquid fuels using trihexyl(tetradecyl) phosphonium tetrafluoroborate: as promising solvent // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. P. 17156–17167. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1789-5>
- [108] *Dharaskar S., Sillanpaa M., Wasewar K., Walvekar R.* Feasibility study Of phosphonium ionic liquids as efficient solvent for sulfur extraction from liquid fuels // *Proceedings of the International Engineering Research Conference — 12th EURECA 2019. AIP Conf. Proc.* 2137. 020002-1–020002-10.  
<https://doi.org/10.1063/1.5120978>
- [109] *Tang X., Zhang Y., Li J., Zhu Y., Qing D., Deng Y.* Deep extractive desulfurization with arenium ion deep eutectic solvents // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 4625–4632.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00291>
- [110] *Gano Z. S., Mjalli F. S., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., Al Nashef I. M.* Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl<sub>3</sub>-based deep eutectic solvents: Experimental design and optimization by central-composite design // *Chem. Eng. Process.* 2015. V. 93. P. 10–20.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.04.001>
- [111] *Li C., Zhang J., Li Z., Yin J., Cui Y., Liu Y., Yang G.* Extraction desulfurization of fuels with ‘metal ions’ based deep eutectic solvents (MDESs) // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 3789–3795.  
<https://doi.org/10.1039/C6GC00366D>
- [112] *Li J., Xiao H., Tang X., Zhou M.* Green carboxylic acid-based deep eutectic solvents as solvents for the extractive desulfurization // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. N 7. P. 5411–5418.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00471>
- [113] *Zhao X., Zhu G., Jiao L., Yu F., Xie C.* Formation and extractive desulfurization mechanisms of aromatic acid based deep eutectic solvents: An experimental and theoretical study // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. P. 11021–11032.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201801631>
- [114] *Zhu S., Cheng H., Dai Y., Gao J., Jiang X.* Extractive desulfurization and denitrogenation from fuel oil by a polyether amine-based solvent // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. N 7. P. 8186–8194.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01096>
- [115] *Hatab F. A., Darwish A. S., Lemaoui T., Warrag S. E. E., Benguerba Y., Kroon M. C., AlNashef I. M.* Extraction of thiophene, pyridine, and toluene from n-decane as a diesel model using beta-ine-based natural deep eutectic solvents // *J. Chem. Eng. Data.* 2020. V. 65. N 11. P. 5443–5457.  
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.0c00579>
- [116] *Kiran N., Abro R., Abro M., Shah A. A., Jatoi A. S., Bhutto A. W., Qureshi K., Sabzoi N., Gao S., Yu G.* Extractive desulfurization of gasoline using binary solvent of bronsted-based ionic liquids and non-volatile organic compound // *Chem. Papers.* 2019. V. 73. P. 2757–2765.  
<https://doi.org/10.1007/s11696-019-00828-4>
- [117] *Hosseinpoura M., Soltanib M., Noofelib A., Nathwanie J.* An optimization study on heavy oil upgrading in supercritical water through the response surface methodology (RSM) // *Fuel.* 2020. V. 271. ID 117618.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117618>
- [118] *Patwardhan P. R., Timko M. T., Class C. A., Bonomi R. E., Kida Y., Hernandez H. H., Tester J. W., Green W. H.* Supercritical water desulfurization of organic sulfides is consistent with free-radical kinetics // *Energy Fuels.* 2013. V. 27. P. 6108–6117.  
<https://doi.org/10.1021/ef401150w>
- [119] *Ates A., Azimi G., Choi K.-H, Greena W. H., Timk M. T.* The role of catalyst in supercritical water desulfurization // *Appl. Catal., B.* 2014. V. 147. P. 144–155.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.018>
- [120] *Yan T., Wu L., Wang L., Fu F., Fang T.* Desulfurization of sulfur-containing compounds in heavy oil in the presence of supercritical methanol // *Energy Fuels.* 2020 V. 34. P. 2958–2968.  
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04148>
-

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ВАРИСТОРНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ZnO-КЕРАМИКИ

© Е. Л. Тихомирова, О. Г. Громов, Ю. А. Савельев

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И. В. Тананаева КНЦ РАН,  
184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Академгородок, д. 26А  
E-mail: e.tikhomirova@ksc.ru

Поступила в Редакцию 7 июля 2020 г.

После доработки 14 января 2021 г.

Принята к публикации 25 января 2021 г.

*Исследовано влияние катионных и анионных примесей на варисторные свойства высоковольтной ZnO-керамики с содержанием ZnO 75 мас% и массовым соотношением оксидов легирующих элементов  $Bi_2O_3:Sb_2O_3:Al_2O_3:Co_3O_4:NiO = 1.00:0.45:0.80:0.65:0.53$ . Установлено, что анионные  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и катионные  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$  и  $Mg^{2+}$  примеси ухудшают, а катионные примеси  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  существенно улучшают свойства керамики. При введении 0.3 мас% BaO получена перспективная для производства высоковольтных варисторов керамика ZnO-75 с  $U_b = 4.9$  кВ·мм<sup>-1</sup>,  $\alpha = 64$  и  $I_{yT} = 0.1$  мкА·см<sup>-2</sup>.*

Ключевые слова: варисторы; ZnO-керамика; варисторные свойства; катионные и анионные примеси  
DOI: 10.31857/S0044461821040022

ZnO-Варисторы, предназначенные для защиты приборов и оборудования от импульсных и коммутационных перенапряжений, в промышленном масштабе выпускаются с напряжением пробоя  $U_b = 0.2-0.5$  кВ·мм<sup>-1</sup>. Для высоковольтных линий электропередач необходимы высоковольтные варисторы с  $U_b \geq 3$  кВ·мм<sup>-1</sup>, коэффициентом нелинейности  $\alpha \geq 50$  и плотностью тока утечки  $I_{yT} = 0.1-0.5$  мкА·см<sup>-2</sup> [1].

Варисторы производят из керамики на основе ZnO. Варисторные свойства керамики зависят в основном от содержания ZnO, вида и количественного соотношения оксидов легирующих элементов (Bi, Sb, Al, Co, Ni, Mn, Si). Исследования по влиянию на свойства варисторных керамик примесных добавок показали, что даже небольшие добавки изменяют свойства керамик. Так, примесная добавка 0.1 мол%  $Er_2O_3$  повышает величину  $U_b$  и  $\alpha$ , а при 0.25 мол% происходит резкое снижение  $\alpha$  [2]. Введение  $Sc_2O_3$  до

0.3 мол% обеспечивает получение  $U_b = 0.82$  кВ·мм<sup>-1</sup>,  $\alpha = 62.1$  и  $I_{yT} = 0.16$  мкА·см<sup>-2</sup> [3]. Добавка 0.2 мол%  $Cr_2O_3$  вызывает снижение  $U_b$  и  $\alpha$  [4]. При введении примеси  $Fe_2O_3$  образуется высокопроводящий скелет вторичных фаз с невероятно высоким уровнем токов утечки [5]. Добавка 0.4 мол%  $WO_3$  улучшает варисторные свойства вследствие образования новой фазы  $Bi_2WO_6$  в зернограничных областях [6].

Ранее [7] разработана высоковольтная варисторная керамика состава (мас%): ZnO — 80,  $Bi_2O_3$  — 5.83,  $Sb_2O_3$  — 2.62,  $Al_2O_3$  — 4.66,  $Co_3O_4$  — 3.80, NiO — 3.09. Она обладает  $U_b = 3.5$  кВ·мм<sup>-1</sup>,  $\alpha = 54$  и минимальной величиной  $I_{yT} \leq 0.1$  мкА·см<sup>-2</sup>. При этом источником оксида цинка является  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  марки х.ч., а массовое соотношение оксидов легирующих элементов  $Bi_2O_3:Sb_2O_3:Al_2O_3:Co_3O_4:NiO = 1.00:0.45:0.80:0.65:0.53$ .

Цель работы — исследование влияния введения в состав керамики анионов неорганических кислот и



катионов элементов главной подгруппы I и II групп Периодической системы на варисторные свойства высоковольтной ZnO-керамики.

### Экспериментальная часть

Образцы высоковольтной керамики получали по методике, предусматривающей синтез керамического порошка методом ускоренного сжигания при 500°C с последующим спеканием спрессованных таблеток при 975°C в течение 4 ч. В качестве исходных материалов использовали  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч. и х.ч., «НПФ Балтийская мануфактура»),  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  (ч.д.а., АО «Вектон»),  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ч., АО «Вектон»),  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч.д.а., АО «Вектон»),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч.д.а., АО «Вектон»),  $Sb_2O_3$  (ч.д.а., «НПФ «Светохим»),  $HCl$  (х.ч., ООО «НеваРеактив»),  $HF$  (х.ч., ООО «НеваРеактив»),  $H_2SO_4$  (х.ч., ООО «НеваРеактив»),  $H_3PO_4$  (х.ч., ООО «НеваРеактив»),  $LiNO_3$  (ч.д.а., Центр технологий «Лантан»),  $NaNO_3$  (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»),  $KNO_3$  (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»),  $CsNO_3$  (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»),  $Mg(NO_3)_2$  (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»),  $Ca(NO_3)_2$  (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»),  $Sr(NO_3)_2$  (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»),  $Ba(NO_3)_2$  (ч.д.а., ООО «НеваРеактив»).

Содержание основных оксидов легирующих элементов (Bi, Sb, Al, Co, Ni) составляет 2.6–5.8 мас%, вводимых дополнительно анионов и катионов — 0.1–0.5 мас%. Из-за такого относительно малого содержания вводимые анионы и катионы названы нами примесями.

При определении состава твердых фаз в растворе использовали атомно-адсорбционный спектрофотометр AAS 300 (Perkin Elmer), плазменный эмиссионный спектрофотометр ICPS-9000 (Shimadzu). Форму и средний размер кристаллитов керамического порошка устанавливали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа ТМ-125.

Для определения варисторных свойств использовали оригинальную измерительную установку, построенную по принципу обратного преобразователя. Формирование выходного напряжения выполняется при помощи широтно-импульсного формирователя с обратной связью по току. С целью защиты устройства при работе в режиме холостого хода или недостаточной нагрузки выходное напряжение устройства ограничено напряжением 5.5 кВ. Установка имеет три диапазона стабилизации по току 0.1 и 10 мА. Внутри каждого диапазона возможна плавная регулировка выходного тока. Выходные параметры тока и напряжения поступают через регулиру-

емый токовый шунт и делитель напряжения на аналого-цифровой преобразователь. На спеченной таблетке фиксировали напряжения  $V_1$  при плотности тока 1 мкА·см<sup>-2</sup> и  $V_2$  при плотности тока 1.5 мкА·см<sup>-2</sup>. Далее вычисляли коэффициент нелинейности:

$$\alpha = \lg(I_1/I_2)/\lg(V_1/V_2),$$

где  $V_1$  — напряжение пробоя при плотности тока  $I_1 = 1$  мкА·см<sup>-2</sup>,  $V_2$  — напряжение пробоя при плотности тока  $I_2 = 1.5$  мкА·см<sup>-2</sup>.

### Обсуждение результатов

Выбор интервалов легирования оксидно-цинковой керамики, как и выбор самих легирующих соединений, обусловлен составом полученных нами ранее керамик, свойства которых изучены. В качестве исходной взята керамика ZnO-80 (х.ч.), состав которой (мас%):  $Bi_2O_3$  — 5.83,  $Sb_2O_3$  — 2.62,  $Al_2O_3$  — 4.66,  $Co_3O_4$  — 3.80,  $NiO$  — 3.09. Использование  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч.) для получения керамики обусловлено изучением влияния марки исходного продукта на свойства керамики с целью выяснения возможности создания экономически более привлекательной технологии, поскольку марка ч. дешевле и более доступна, чем х.ч. При использовании  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч.) керамика ZnO-80 с содержанием 80 мас% ZnO имеет  $U_b = 2.9$  кВ·мм<sup>-1</sup>,  $\alpha = 48$ ,  $I_{yT} = 0.3$  мкА·см<sup>-2</sup>. Это значит, что замена  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  х.ч. на марку ч. вызывает существенное снижение  $U_b$ , уменьшение  $\alpha$  и увеличение  $I_{yT}$ .

Ранее [8] было установлено, что с уменьшением содержания оксида цинка напряжение пробоя и коэффициент нелинейности керамики увеличиваются. С целью повышения  $U_b$  был получен образец керамики с использованием  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (ч.), содержащий 75 мас% ZnO с сохранением массового соотношения оксидов легирующих элементов. Образец, обозначенный как керамика ZnO-75, обладал  $U_b = 3.85$  кВ·мм<sup>-1</sup>,  $\alpha = 55$ ,  $I_{yT} = 0.4$  мкА·см<sup>-2</sup>. Недостатком этой керамики является повышенное значение плотности тока утечки. В последующих исследованиях для снижения значения  $I_{yT}$  до 0.1 мкА·см<sup>-2</sup> и возможного повышения  $U_b$  и  $\alpha$  в состав данной керамики вводили анионные и катионные примеси.

Анионные примеси  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  вводили в раствор исходных компонентов в виде 10%-ных растворов  $HCl$ ,  $HF$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  в объеме 0.05, 0.1, 0.5 мл при синтезе 10 г керамического порошка, что с ошибкой в пределах 2% совпадает с введением в состав керамики этих анионов в количестве 0.05, 0.1, 0.5 мас%. Примеси неорганических кислот вво-

дили в исходный раствор при температуре 50–60°C. Полагалось, что при введении анионных примесей в виде кислот в исходный раствор небольшие добавки анионов будут образовывать катионные комплексы как с цинком — металлом, составляющим основу керамики, так и с основными легирующими элементами, например, Bi, Sb, Al, Co и Ni. Если при термолитезе нитрат-ион разрушается, то вводимые анионные добавки при указанной температуре остаются в составе синтезируемого продукта, поэтому в результате термической обработки будут оставаться в составе формируемого материала в виде оксо-ацидных соединений. Влияние относительно малого содержания вводимых легирующих добавок (0.1–0.5 мас%) на структуру формирующей керамики установить не удалось. Вероятно, образующиеся оксо-ацидные соединения, сосредоточиваясь на поверхности зерен, изменяют электрофизические свойства керамики. Добавка 0.05 мас% Cl<sup>-</sup> вызывает резкое падение  $U_b$ , снижение  $I_{yt}$  до 0.2 мкА·см<sup>-2</sup> при сохранении исходного значения  $\alpha$  (табл. 1). Дальнейшее увеличение массовой доли Cl<sup>-</sup> способствует росту  $U_b$  и  $I_{yt}$  и уменьшению  $\alpha$ . Примесь F<sup>-</sup> снижает  $U_b$  и  $\alpha$  и существенно повышает  $I_{yt}$ . При введении 0.05 мас% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> происходит рост  $U_b$  и  $\alpha$ , а  $I_{yt}$  уменьшается до 0.3 мкА·см<sup>-2</sup>. Однако дальнейшее увеличение массовой доли SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> приводит к уменьшению  $U_b$  и  $\alpha$  при постоянстве  $I_{yt}$ . Наиболее нежелательной анионной примесью является PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, которая вызывает рост  $I_{yt}$  в интервале 2.6–35 мкА·см<sup>-2</sup>. Вероятно, образующиеся оксо-ацидные соединения, сосредоточиваясь на поверхности зерен, изменяют электрофизические свойства керамики. Изменение электрофизических свойств может быть обусловлено образованием в ке-

рамике соединений, имеющих иной ионно-ковалентный характер связей, что и приводит к увеличению плотности тока утечки и в целом ухудшению характеристик материала. Образование в зернограничной области таких соединений приводит к расщиповке керамики. Таким образом, введение анионных примесей приводит к некоторой незначительной расщиповке, что и вызывает ухудшение свойств керамики.

Катионные примеси щелочных Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> и щелочноземельных Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> металлов вводили в порошковую смесь исходных компонентов в виде нитратов в количестве 0.05–0.3 мас% в пересчете на соответствующие оксиды.

Введение Li<sub>2</sub>O вызывает короткое замыкание по поверхности керамической таблетки при замере  $U_b$  (табл. 2). Добавка примесей Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Cs<sub>2</sub>O приводит к снижению  $U_b$  и  $\alpha$  и росту  $I_{yt}$  в интервале 1.1–6.0 мкА·см<sup>-2</sup>. Катионные примеси щелочных металлов отрицательно влияют на варисторные свойства керамики.

Воздействие примеси Mg<sup>2+</sup> аналогично воздействию катионов щелочных металлов. Остальные катионы щелочноземельных металлов оказывают благоприятное влияние на варисторные свойства керамики (табл. 3). Так, введение 0.15 мас% CaO обеспечивает снижение  $I_{yt}$  до 0.1 мкА·см<sup>-2</sup>, повышение  $U_b$  до 4.64 кВ·мм<sup>-1</sup> и  $\alpha$  до 66. Примесь SrO в количестве 0.05 мас% позволяет повысить  $\alpha$  до 82 с понижением  $I_{yt}$  до 0.3 мкА·см<sup>-2</sup>, а при 0.3 мас% — понизить  $I_{yt}$  до 0.1 мкА·см<sup>-2</sup> с уменьшением  $U_b$  до 3.57 кВ·мм<sup>-1</sup> и  $\alpha$  до 56. Наиболее положительное влияние оказывает примесь Ba<sup>2+</sup>. Введение BaO в количестве 0.2–0.3 мас% обеспечивает снижение  $I_{yt}$  до 0.1 мкА·см<sup>-2</sup>. При этом с добавкой 0.2 мас% BaO

**Таблица 1**  
Зависимость свойств керамики ZnO-75 от анионных примесей

Анионная примесь	Содержание, мас%	Характеристика		
		напряжение пробоя $U_b$ , кВ·мм <sup>-1</sup>	коэффициент нелинейности $\alpha$	плотность тока утечки $I_{yt}$ , мкА·см <sup>-2</sup>
Cl <sup>-</sup>	0.05	3.02	55	0.2
	0.10	3.76	34	0.3
	0.50	4.20	30	0.6
F <sup>-</sup>	0.05	3.62	45	0.3
	0.10	2.58	41	2.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.05	4.39	64	0.3
	0.10	3.63	53	0.3
	0.50	3.14	44	0.3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.05	2.97	44	2.6
	0.10	3.30	43	3.2
	0.50	3.49	14	35

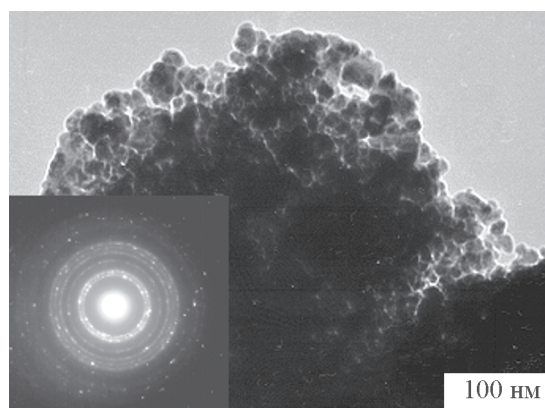
**Таблица 2**  
Зависимость свойств керамики ZnO-75 от катионных примесей щелочных металлов

Примесь оксида щелочного металла	Содержание, мас%	Характеристика		
		напряжение пробоя $U_b$ , кВ·мм <sup>-1</sup>	коэффициент нелинейности $\alpha$	плотность тока утечки $I_{ут}$ , мкА·см <sup>-2</sup>
Li <sub>2</sub> O	0.05	Короткое замыкание	—	—
	0.10	Короткое замыкание	—	—
Na <sub>2</sub> O	0.05	3.24	38	1.1
	0.10	2.95	28	6.0
K <sub>2</sub> O	0.05	3.77	37	1.7
	0.10	3.31	43	2.1
Cs <sub>2</sub> O	0.05	3.6	40	1.6
	0.10	2.90	42	5.0

$\alpha = 84$ , достигая самого высокого значения, а наибольшее значение  $U_b = 4.9$  кВ·мм<sup>-1</sup> достигается при 0.3 мас% BaO с понижением  $\alpha$  до 64.

Исследования методом ПЭМ керамического порошка ZnO-75 с добавкой 0.3 мас% BaO как образца, демонстрирующего лучшие варисторные свойства, проводили с целью определения формы и размера частиц. Кристаллиты порошка имеют сферическую форму и средний диаметр 20 нм (см. рисунок).

После получения высокого значения  $U_b = 4.9$  кВ·мм<sup>-1</sup> при плотности тока утечки 0.1 мкА·см<sup>-2</sup> керамики ZnO-75 (ч.) с примесью BaO 0.3 мас% проведено сравнительное изучение варисторных свойств керамики ZnO-80 с такой же добавкой примеси BaO. Установлено, что  $U_b$  керамики ZnO/Ba-80 (ч.) и ZnO/Ba-80 (х.ч.) составляет 3.3 и 3.65 кВ·мм<sup>-1</sup> соответственно при  $I_{ут} = 0.1$  мкА·см<sup>-2</sup>, что ниже, чем для



Просвечивающее электронно-микроскопическое изображение и микродифракционная картина керамического порошка ZnO-75 с добавкой 0.3 мас% BaO.

**Таблица 3**  
Зависимость свойств керамики ZnO-75 от катионных примесей щелочноземельных металлов

Примесь оксида щелочноземельного металла	Содержание, мас%	Характеристика		
		напряжение пробоя $U_b$ , кВ·мм <sup>-1</sup>	коэффициент нелинейности $\alpha$	плотность тока утечки $I_{ут}$ , мкА·см <sup>-2</sup>
MgO	0.05	2.83	46	0.4
	0.10	3.35	57	1.2
CaO	0.05	3.24	60	1.1
	0.10	3.62	63	0.2
	0.15	4.64	66	0.1
	0.20	Пробой	—	—
SrO	0.05	3.39	82	0.3
	0.10	3.41	63	0.2
	0.30	3.57	56	0.1
BaO	0.1	3.61	84	0.2
	0.2	4.19	84	0.1
	0.25	4.59	66	0.1
	0.30	4.90	64	0.1

**Таблица 4**  
Зависимость свойств керамики ZnO-80 от марки нитрата цинка и содержания примеси BaO

Вид керамики	Содержание BaO, мас%	Характеристики		
		напряжение пробоя $U_b$ , кВ·мм <sup>-1</sup>	коэффициент нелинейности $\alpha$	плотность тока утечки $I_{ут}$ , мкА·см <sup>-2</sup>
ZnO-80 ч	—	2.9	48	0.3
ZnO/Ba-80 ч	0.3	3.3	51	0.1
	0.4	4.40	50	0.2
ZnO-80 хч	—	3.50	54	0.1
ZnO/Ba-80 хч	0.3	3.65	78	0.1
	0.4	4.52	76	0.2

керамики ZnO-75 (ч.) (табл. 4). Дальнейшее повышение содержания добавок BaO в количестве 0.4 мас% в состав керамики ZnO-80 хотя и позволило повысить значение  $U_b$  до 4.4 и 4.52 кВ·мм<sup>-1</sup> соответственно, но  $I_{ут}$  увеличилась до 0.2 мкА·см<sup>-2</sup>, что для свойств варисторной керамики становится неприемлемым.

### Выводы

Установлено, что анионные примеси Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, катионные примеси щелочных металлов Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> и примесь Mg<sup>2+</sup> ухудшают варисторные свойства высоковольтной ZnO-керамики с содержанием ZnO 75 мас%, массовым соотношением оксидов легирующих элементов Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:NiO = 1.00:0.45:0.80:0.65:0.53 и использованием Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O марки ч., а катионы щелочноземельных металлов Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> оказывают благоприятное влияние на варисторные свойства керамики. При введении 0.3 мас% BaO получена керамика ZnO-75 с  $U_b$  = 4.9 кВ·мм<sup>-1</sup>,  $\alpha$  = 64 и  $I_{ут}$  = 0.1 мкА·см<sup>-2</sup>, которая перспективна для производства высоковольтных варисторов.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Тихомирова Елена Львовна, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7770-5573>  
Громов Олег Григорьевич, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2612-4864>  
Савельев Юрий Алексеевич,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1756-1966>

### Список литературы

[1] Pillai S. C., Kelly J. M., McCormack D. E., Rameshd R. High performance ZnO varistors prepared from nanocrystalline precursors for miniaturised electronic

- devices // J. Mater. Chem. 2008. 33. N 18. P. 3926–3932. <https://doi.org/10.1039/B804793F>
- [2] Nahm C.-W. Electrical and dielectric characteristics of erbium-added ZnO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based varistor ceramics // Ceram. Int. 2012. 38. N 8. P. 6651–6658. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.052>
- [3] Xu D., Wu J., Jiao L., Xu H., Zhang P., Yu R., Cheng X. Highly nonlinear property and threshold voltage of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based varistor ceramics // J. Rare Earths. 2013. 31. N 2. P. 158–163. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60251-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60251-8)
- [4] Ma S., Xu Z., Chu R., Hao J., Liu M., Cheng L., Li G. Influence of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO<sub>2</sub>-based varistor ceramics // Ceram. Int. 2014. 40. N 7. P. 10149–10152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.035>
- [5] Peiteado M., Cruz A. M., Reyes Y., De Frutos J., Calatayud D. G., Jardiel T. Progressive degradation of high voltage ZnO commercial varistors upon Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping // Ceram. Int. 2014. 40. N 8. P. 13395–13400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.057>
- [6] Xiao X., Zheng L., Cheng L., Tian T., Ruan X., Podlogar M., Bernik S., Li G. Influence of WO<sub>3</sub>-doping on the microstructure and electrical properties of ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varistor ceramics sintered at 950°C // J. Am. Ceram. Soc. 2015. 98. N 4. P. 1356–1363. <https://doi.org/10.1111/jace.13453>
- [7] Громов О. Г., Тихомирова Е. Л., Савельев Ю. А. Зависимость свойств высоковольтной варисторной ZnO-керамики от содержания оксидов сурьмы и никеля // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 9. С. 1150–1156. <https://doi.org/10.1134/s004446181909007x> [Gromov O. G., Tikhomirova E. L., Savel'ev Yu. A. Dependence of properties of high voltage zinc oxide varistor from antimony and nickel oxides // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 9. P. 1232–1238. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090076>].
- [8] Савельев Ю. А., Тихомирова Е. Л., Нестеров Д. П., Беляевский А. Т., Громов О. Г., Локишин Э. П. Высоковольтная ZnO-варисторная керамика с пониженным током утечки // Перспектив. материалы. 2016. № 3. С. 53–58. <https://doi.org/10.30791/1028-978X>

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОСТЕРЖНЕЙ ДИОКСИДА ТИТАНА

© Т. М. Сериков<sup>1</sup>, Н. Х. Ибраев<sup>1</sup>, Т. М. Иванова<sup>2</sup>, С. В. Савилов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Карагандинский университет им. академика Е. А. Букетова,  
10026, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, д. 28

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,  
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,  
119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1  
E-mail: serikov-timur@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 апреля 2020 г.  
После доработки 14 декабря 2020 г.  
Принята к публикации 18 февраля 2021 г.

*В работе представлены результаты исследования пленок из наностержней TiO<sub>2</sub>, полученных в различных условиях гидротермального синтеза. С повышением температуры гидротермального синтеза при продолжительности синтеза 24 ч происходит сначала рост, а затем убывание длины и изменение диаметра получаемых наностержней TiO<sub>2</sub>. Доказано, что наилучшей фотокаталитической активностью обладает пленка TiO<sub>2</sub>, состоящая из наностержней, характеризующихся длиной и диаметром 4100 и 100 нм соответственно, полученная при температуре 180°C. Данный эффект связан преимущественно с высокой удельной площадью поверхности образцов.*

Ключевые слова: диоксид титана; наностержни; фотодеградация красителя; удельная площадь поверхности

DOI: 10.31857/S0044461821040034

Наноматериалы на основе TiO<sub>2</sub> благодаря своим полупроводниковым свойствам, низкой токсичности, химической стабильности и невысокой стоимости широко исследуются в качестве эффективных фотокатализаторов для очистки сточных вод от токсичных загрязнителей, расщепления воды в целях получения газообразного водорода, сенсibilизированных красителем солнечных ячеек [1–3].

При использовании пленок, образованных наночастицами TiO<sub>2</sub>, в которых электронный транспорт осуществляется преимущественно по поверхности наночастиц, в процессе их термической обработки и спекания могут появляться поверхностные дефекты, что приводит к увеличению рекомбинационных процессов. Для уменьшения потерь и предотвращения возможных рекомбинационных процессов при переходе носителей заряда с одной частицы на другую перспективно использовать наноструктуры с

1D-транспортом электронов [4], такие как нанотрубки [5], наностержни [6] и нанонити [7] TiO<sub>2</sub>. Из числа наноструктур наностержни диоксида титана (НС TiO<sub>2</sub>) обладают возможностью контроля морфологии и высокой степенью упорядоченности в зависимости от использованного метода синтеза. Наиболее доступным и относительно простым методом получения наностержней TiO<sub>2</sub> является гидротермальный, посредством которого можно получать массивы монокристаллических наностержней TiO<sub>2</sub> с модификацией рутила на стеклянных подложках с проводящим слоем оксида олова, допированного фтором (FTO).

Длительность синтеза и термическая обработка наностержней TiO<sub>2</sub>, полученных гидротермальным синтезом, могут влиять на фотокаталитическую активность полученных пленок. Высокая температура термической обработки позволяет увеличить размер кристаллов, тем самым снижая количество поверх-

ностных дефектов материала, что благоприятствует понижению скорости рекомбинации электронных пар и способствует высокой фотокаталитической активности. Сообщалось, что с увеличением температуры отжига наностержней от 400 до 800°C их фотокаталитическая активность увеличивалась, несмотря на то что удельная площадь поверхности уменьшалась [8]. При различной продолжительности гидротермального синтеза длина образовавшихся наностержней варьировалась в интервале 0.28–1.8 мкм, что оказывало существенное влияние на их фотоэлектрохимические свойства, причем пленка толщиной 1.8 мкм демонстрировала наилучшую фотокаталитическую активность [9]. Методом гидротермального синтеза были получены наностержни TiO<sub>2</sub>, длина которых достигала 9.8 мкм, но из-за низкой способности переноса электронов и подвижности носителей заряда пленки показывали низкую фотокаталитическую активность [10], хотя активная площадь их поверхности увеличивалась. Исследовано влияние условий синтеза на геометрию получаемых наностержней [11]. Описано влияние температуры гидротермального синтеза наностержней TiO<sub>2</sub> на деградацию анионных (конго красный, сириус красный) и катионных (родамин В, малахитовый зеленый) красителей. Установлено, что низкая скорость рекомбинации и эффективное разделение заряда, обеспечивающие лучшую фотокаталитическую производительность, получены для пленки TiO<sub>2</sub>, приготовленной при 140°C [12].

До настоящего времени четкой закономерности между геометрией наностержней, удельной площадью поверхности и температурой гидротермального синтеза, а также влиянием условий синтеза на фотокаталитическую активность не выявлено.

Цель работы — изучение влияния условий гидротермального синтеза на фотокаталитическую активность пленок, образованных наностержнями диоксида титана.

### Экспериментальная часть

Наноструктурированные пленки на основе наностержней TiO<sub>2</sub> получали в автоклаве из нержавеющей стали с фторопластовой вставкой. Во фторопластовую вставку объемом 50 мл заливали раствор, содержащий 15 мл деионизованной воды, 15 мл HCl (36.5%, кат. № 320331, Sigma-Aldrich) и 0.25 мл бутилата титана C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti (97%, кат. № 244112, Sigma-Aldrich). Наностержни TiO<sub>2</sub> синтезировали на FTO-подложках (7 Ом·см<sup>-2</sup>, кат. № 735167, Sigma-Aldrich), предварительно очищенных обработкой ультразвуком в смеси деионизованной воды, ацетона и 2-пропано-

ла (объемное соотношение 1:1:1) в течение 30 мин. Затем подготовленные FTO-подложки помещали в автоклав проводящей стороной вниз. Температурную обработку проводили в конвективной печи (8.2/1100, SNOL). Для получения пленок с различной морфологией варьировали температуру печи и длительность синтеза в интервале 100–200°C и 6–24 ч соответственно. Полученные образцы промывали деионизованной водой и сушили при комнатной температуре. Затем образцы прокаливали при температуре 500°C в течение 2 ч на воздухе.

Определение фазового состава образцов проводили с помощью картин дифракции рентгеновских лучей, полученных на приборе с использованием автоматического порошкового дифрактометра STOE STADI-P (STOE & Cie GmbH), излучение CuK<sub>α</sub>, λ = 1.54056 Å в геометрии Брэгга–Брентано в диапазоне углов 2θ 5–80°, выдержка 5 с, шаг 0.02°. Рентгенограммы анализировали с помощью базы порошковых данных PDF-2, а также штатного пакета программ WinXPow.

Изображения поверхности образцов получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) (MIRA 3LMU, Tescan). Напряжение на ускоряющем электроде составляло 20 кэВ. Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на приборе JEOL JEM 2100 F-Cs, снабженном анализатором спектров энергетических электронных потерь и корректором сферической абберации. Методика приготовления образца для анализа включала диспергирование навески образца (1 мг) в воде при воздействии ультразвука в течение 15 мин, после чего каплю полученной суспензии наносили на медную сетку (№ 01800, PELCO® TEM).

Спектрофотометрические измерения осуществляли на автоматическом сканирующем спектрофотометре Solar CM 2203 (Solar) в диапазоне длин волн 250–800 нм со спектральным разрешением 0.5 нм. По спектрам поглощения наностержней TiO<sub>2</sub> с помощью преобразования Кубелки–Мунка оценивали ширину запрещенной зоны полученных образцов TiO<sub>2</sub> по формуле

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R},$$

где  $R$  — измеряемый коэффициент диффузного отражения.

Значение ширины запрещенной зоны определяли как точку пересечения линейных участков на графике зависимости  $\sqrt{F(h\nu)^2 \cdot 10}$  от энергии фотона  $h\nu$ . Для определения площади поверхности пленок из наностержней диоксида титана по спектрам поглощения

красителя определяли концентрацию адсорбированных молекул по формуле

$$c = \frac{N_A c' V}{S} (1 - D_2/D_1),$$

где  $N_A$  — постоянная Авогадро,  $c'$  — концентрация молекул красителя в растворе,  $V$  — объем раствора,  $S$  — площадь адсорбента,  $D_1$  и  $D_2$  — оптические плотности раствора до и после сорбции.

Для исследования фотокаталитической активности пленок были измерены величины фотоиндуцированного тока и фотодеградация красителя метиленового голубого.

Фототок наноструктур с освещаемой площади в  $1 \text{ см}^2$  измеряли при постоянном потенциале  $0 \text{ В}$  с использованием потенциостата (Р-20ХВ, ООО «Элинс») по стандартной трехэлектродной схеме. В качестве рабочего электрода использовались наностержни  $\text{TiO}_2$ . Вспомогательным электродом служила платиновая фольга, в качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод. Измерения проводили в электролите  $0.1 \text{ М NaOH}$  в специально изготовленной фотоэлектрохимической ячейке с кварцевым окном. При регистрации фототока пленки диоксида титана облучали светом ксеноновой лампы мощностью  $45 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Фотоактивность пленок, образованных наностержнями  $\text{TiO}_2$ , оценивали в реакции фотодеградации водного раствора красителя метиленового голубого. Пластины размером  $1 \times 2 \text{ см}$  вертикально опускали в кварцевый реактор, содержащий  $50 \text{ мл}$  раствора метиленового голубого с начальной концентрацией  $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , и выдерживали в течение  $20 \text{ ч}$ . Затем использованный раствор заменялся аналогичным раствором метиленового голубого концентрацией  $10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . Данная процедура позволяет исключить погрешности измерения оптической плотности красителя, связанные с адсорбцией молекул в его поры. Раствор непрерывно перемешивался с помощью магнитной мешалки. Систему подвергали облучению светом ксеноновой лампы мощностью  $45 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Эксперимент проводили в течение  $4.5 \text{ ч}$ , каждые  $30 \text{ мин}$  фотометрируя растворы и определяя концентрацию красителя по оптической плотности на длине волны  $667 \text{ нм}$ .

### Обсуждение результатов

На картинах дифракции рентгеновских лучей (рис. 1) основные рефлексы относятся к  $\text{TiO}_2$  в тетрагональной модификации рутила  $27.4^\circ$ ,  $36.1^\circ$ ,  $41.3^\circ$ ,

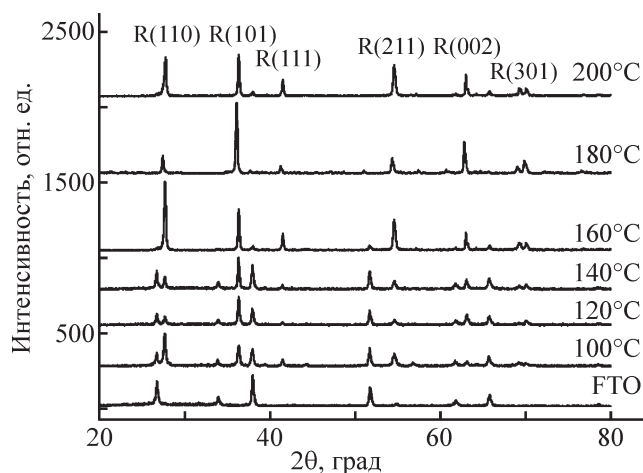


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{TiO}_2$ , полученных при различных температурах гидротермального синтеза.

$54.4^\circ$ ,  $62.9^\circ$  и  $69.9^\circ$  и характеризуются индексами Миллера (110), (101), (111), (211), (002) и (301) соответственно (JCPDS, № 21–1276,  $a = b = 0.4517 \text{ нм}$  и  $c = 0.2940 \text{ нм}$ ).

Рефлексы FTO-подложек соответствуют положениям  $2\theta$   $26.1^\circ$ ,  $33.96^\circ$ ,  $37.96^\circ$ ,  $51.76^\circ$ ,  $61.76^\circ$  и  $65.76^\circ$  (JCPDS № 18–1387). Достаточно высокие интенсивности рефлексов и их небольшие полуширины свидетельствуют о высокой кристалличности пленок. С повышением температуры синтеза интенсивность дифракционных максимумов с индексами (002) и (101) значительно увеличивается. Это свидетельствует о том, что осажденная пленка является высокоориентированной относительно поверхности подложки. Резкое уменьшение интенсивности рефлексов (110), (211) и (111) свидетельствует о том, что осажденная пленка сильно ориентирована по отношению к поверхности подложки, и наностержни  $\text{TiO}_2$  растут в направлении [001]. Снижение интенсивности дифракционных пиков, соответствующих FTO-подложкам, вплоть до уровня фона, очевидно, связано с ростом толщины пленок. Так, для пленок, полученных при температуре гидротермального синтеза  $180$  и  $200^\circ\text{C}$ , рефлексы, соответствующие FTO-подложкам, практически отсутствуют.

При увеличении времени синтеза в субкритической области при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$  рост наностержней на поверхности FTO-подложек не наблюдался. Их формирование отмечалось лишь после трехчасовой обработки при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Средняя длина наностержней, дезориентированных по отношению к поверхности подложки, в этом случае составляла  $\sim 120 \text{ нм}$ , средний диаметр  $\sim 43 \text{ нм}$  (рис. 2).

При увеличении времени синтеза до  $24 \text{ ч}$  средняя длина наностержней увеличивалась до  $350 \text{ нм}$ ,

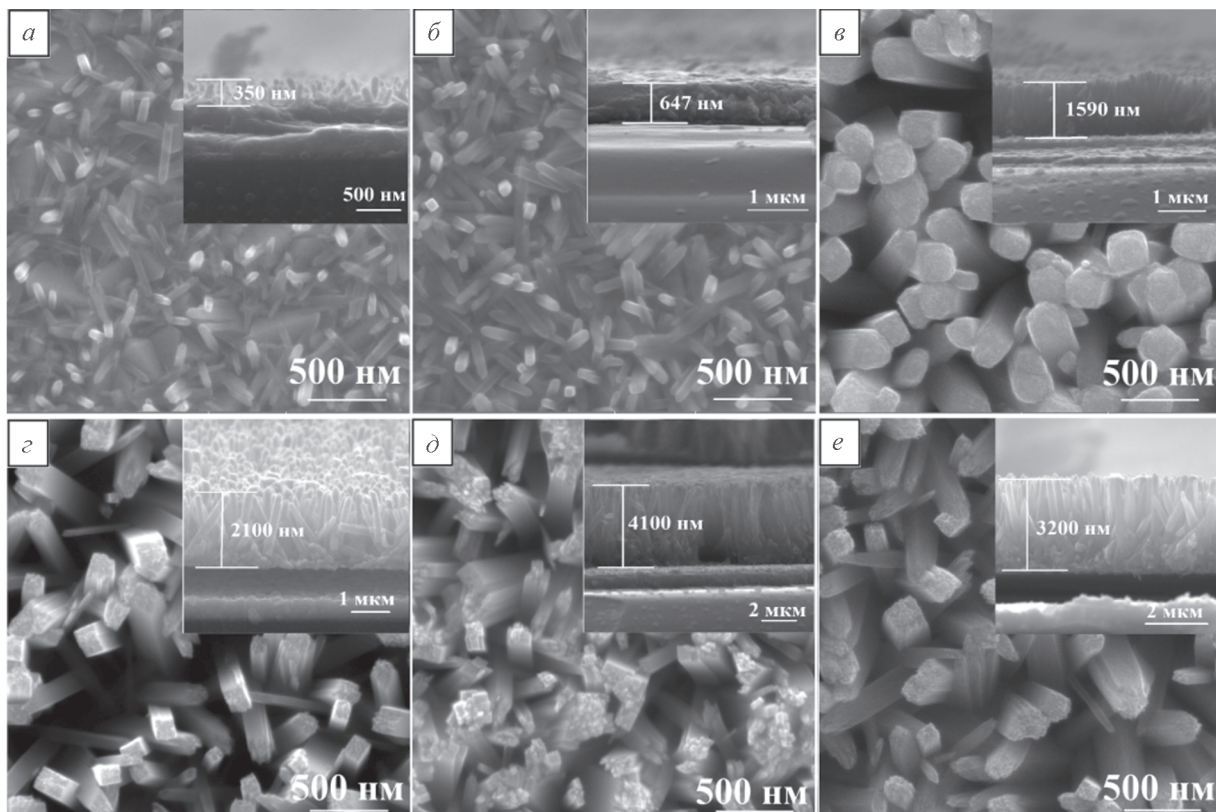


Рис. 2. Морфология поверхности и поперечный срез наностержней  $\text{TiO}_2$ , полученных при 100 (а), 120 (б), 140 (в), 160 (г), 180 (д), 200°C (е). Длительность синтеза 24 ч.

а диаметр оставался неизменным. Увеличение температуры и длительности гидротермального синтеза привело к значительному росту длины наностержней и их диаметра. Так, при продолжительности синтеза 24 ч для пленок, полученных при 120, 140, 160, 180, 200°C, средняя длина наностержней составила 647, 1590, 2100, 4100, 3200 нм соответственно. Отметим, что синтез каждого из образцов повторяли не менее 5 раз; результаты при этом воспроизводились. Дальнейшее увеличение длительности синтеза привело к отслаиванию пленки от подложки с сохранением структуры. По-видимому, это может быть вызвано конкуренцией между ростом и растворением кристаллов. При непродолжительном синтезе раствор насыщен солью титана и превалирует рост кристаллов. С увеличением времени синтеза концентрация соли в растворе за счет этого уменьшается. В этот момент начинает наблюдаться растворение кристаллов с поверхности, особенно по границе раздела  $\text{FTO-TiO}_2$ , из-за различий в кристаллической структуре фаз. Так, после отслаивания пленки  $\text{TiO}_2$  поверхность подложки сохраняет электропроводность. Было установлено, что с увеличением температуры гидротермального синтеза происходит изменение диаметра наностерж-

ней. Так, для пленок, полученных при 120, 140, 160, 180, 200°C, этот параметр составил 55, 175, 120, 100 и 125 нм соответственно.

Стержни, формирующие пленку, диаметр которых составлял  $\sim 100$  нм, состоят из сочлененных наностержней с внешним диаметром  $\sim 10$  нм (рис. 3). Можно предположить, что первоначально дезориентированные, геометрически анизотропные кристаллы при увеличении температуры гидротермального синтеза и его длительности, что приводит к росту давления в автоклаве, приобретают одно направление роста, увеличиваясь в длину, и плотно контактируют между собой.

При изучении фотокаталитической активности образцов по отклику фототока и деградации красителя отмечено, что плотность фототока в образцах резко увеличивалась под воздействием излучения и снижалась при его отсутствии (рис. 4). Все образцы демонстрируют стабильность в течение периода регистрации фототока.

Пленка, полученная при температуре гидротермального синтеза 180°C, демонстрирует значительно большую интенсивность фототока по сравнению с другими образцами, что в свою очередь должно



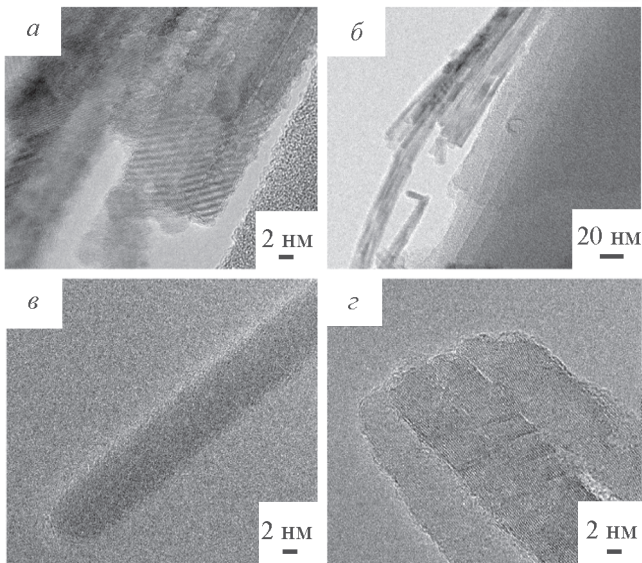


Рис. 3. Изображения наностержней  $\text{TiO}_2$ , полученных при температуре  $180^\circ\text{C}$ .

привести к высоким показателям ее фотокаталитической активности, поскольку чем больше электронов генерируется, тем эффективнее будут протекать те или иные реакции (расщепления воды, деградации красителя или иных веществ) в электрохимической ячейке.

Фотоактивность пленок, образованных наностержнями  $\text{TiO}_2$ , оценивали в реакции фотодегradации водного раствора метиленового голубого в присутствии пленок, полученных при разной температуре гидротермального синтеза (рис. 5). Краситель

метиленовый голубой, реакция деградации которого под воздействием  $\text{TiO}_2$  достаточно широко изучена, в данной работе используется как модельный, позволяющий оценить эффективность фотокатализатора [13].

Оптическая плотность красителя уменьшается с увеличением времени освещения в присутствии в растворе пленки из  $\text{TiO}_2$ , в отсутствие пленки из  $\text{TiO}_2$  оптическая плотность уменьшается незначительно, что свидетельствует о достаточно высокой стабильности красителя при облучении в тестируемых временных промежутках. Значительная деградация красителя метиленового голубого наблюдалась лишь в присутствии пленки, образованной наностержнями  $\text{TiO}_2$ . С увеличением температуры гидротермального синтеза скорость деградации красителя увеличивается. Деградация красителя в присутствии пленок, полученных при  $180$  и  $200^\circ\text{C}$ , на временном промежутке  $270$  мин достигла  $90$  и  $80\%$  соответственно. За указанный промежуток времени деградация красителя в присутствии пленки  $\text{TiO}_2$ , полученной при  $100^\circ\text{C}$ , составила всего  $40\%$ . Деградация красителя в растворах с пленками, полученными при температурах  $120$ ,  $140$  и  $160^\circ\text{C}$ , составила  $53$ ,  $60$  и  $65\%$  соответственно. Причиной наблюдаемого эффекта могут быть как изменения оптических и электрических свойств пленок, образованных наностержнями  $\text{TiO}_2$ , так и изменения активной площади поверхности. При анализе спектров поглощения пленок, образованных наностержнями  $\text{TiO}_2$ , установлено (рис. 6, а), что величина ширины запрещенной зоны изменяется незначительно и составляет  $3.05$ – $3.07$  эВ.

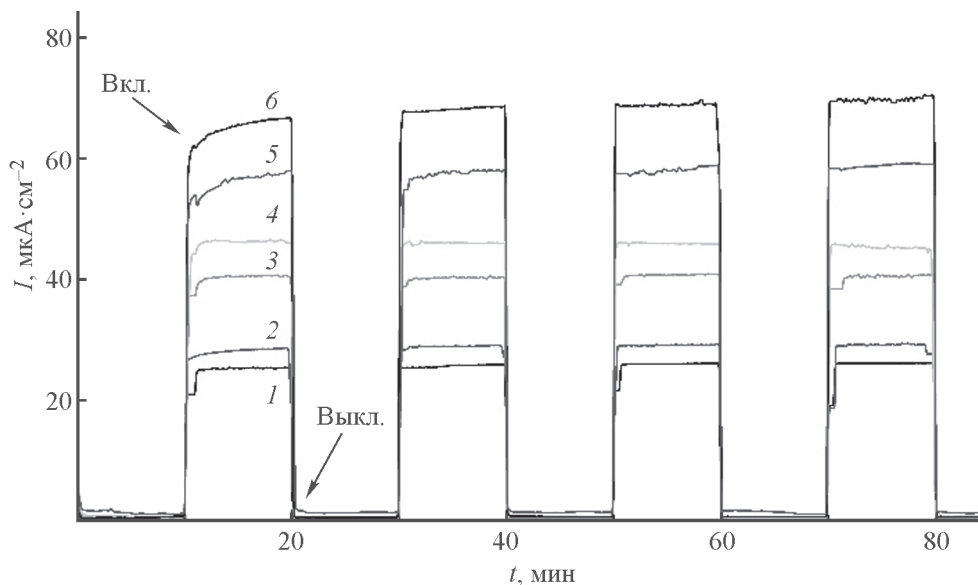


Рис. 4. Отклики фототока пленок из наностержней  $\text{TiO}_2$  при моделируемом солнечном освещении.  $T$  ( $^\circ\text{C}$ ): 1 —  $100$ , 2 —  $120$ , 3 —  $140$ , 4 —  $160$ , 5 —  $200$ , 6 —  $180$ .

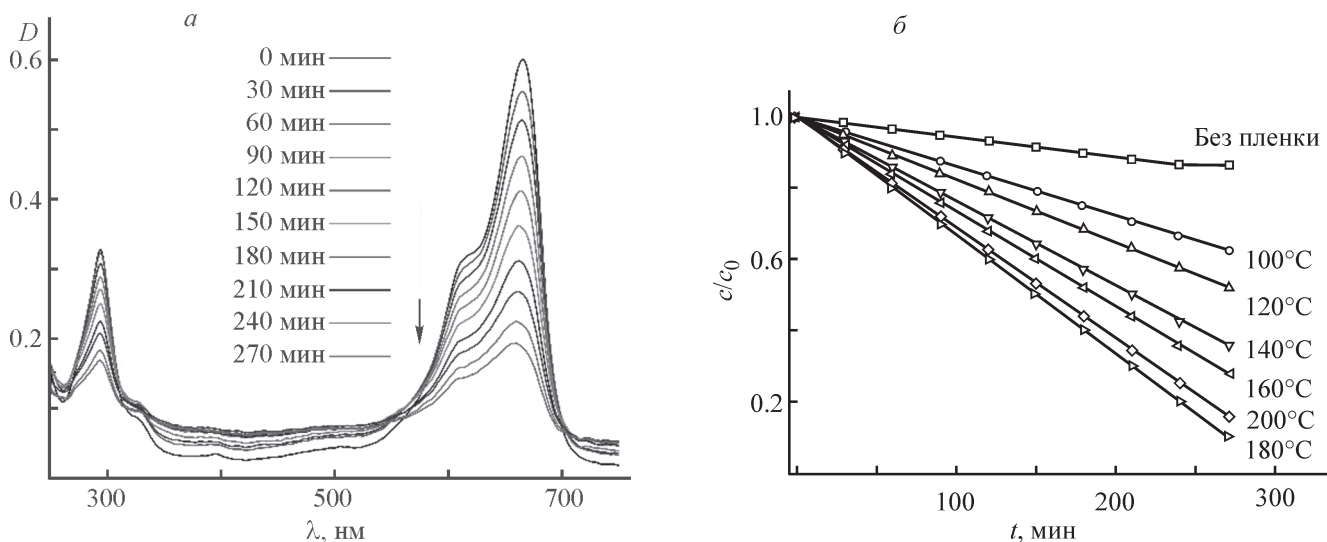


Рис. 5. Спектры поглощения метиленового голубого (а) и его фотодеградация (б) в присутствии пленок, образованных наностержнями  $\text{TiO}_2$ .

Таким образом, влиянием ширины запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  на его фотокаталитическую активность можно пренебречь. На фотокаталитическую активность полученных образцов может влиять размер активной площади поверхности. В объеме полупроводника, приведенного в контакт с жидкостью, при поглощении кванта света происходит возбуждение реакционноспособных носителей заряда, которые разделяются и участвуют в реакции расщепления. В случае гетерогенного катализа рост активной площади поверхности образцов способствует увеличению скорости реакций.

Было исследовано влияние температуры осаждения пленок на удельную площадь их поверхности. Отделение наностержней  $\text{TiO}_2$  с поверхности ФТО-подложек затруднительно, поэтому оценить этот

параметр методом низкотемпературной азотной порометрии не представлялось возможным. Величину активной площади поверхности оценивали по количеству адсорбированных молекул красителя метиленового голубого. При увеличении продолжительности адсорбции (рис. 6, б) оптическая плотность раствора уменьшалась, что свидетельствует о сорбции молекул красителя метиленового голубого в поры и на поверхность полупроводниковых пленок. В пленках, полученных при 100 и 120°C, сорбция протекала медленно. Наибольшее изменение оптической плотности наблюдается в растворе красителя с пленкой, полученной при 180°C. Уменьшение оптической плотности и, следовательно, снижение концентрации красителя интенсивно происходило в течение первых 15 ч, после чего замедлялось. При

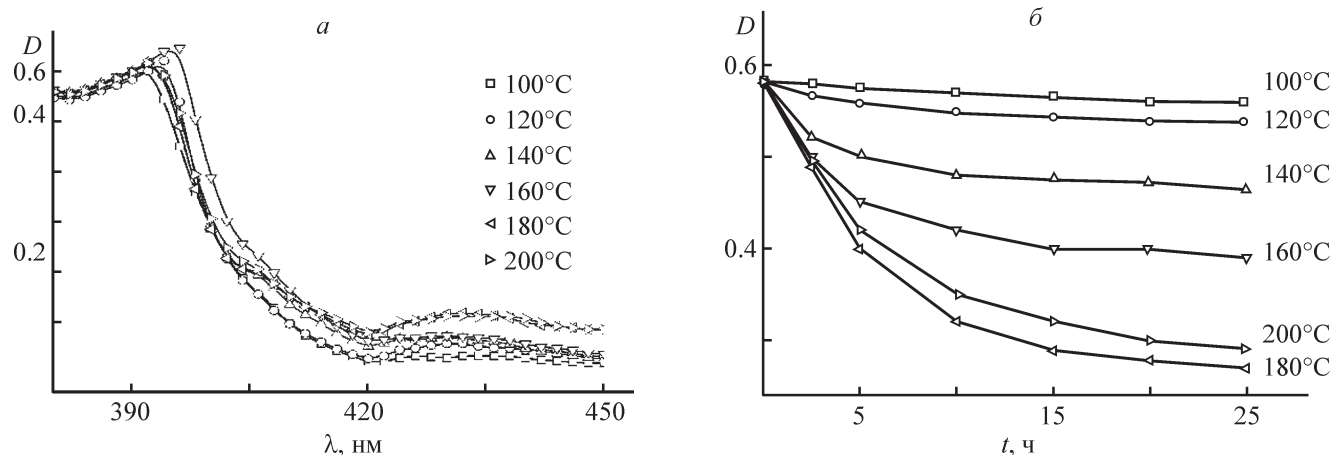


Рис. 6. Спектры поглощения пленок  $\text{TiO}_2$  (а) и зависимость оптической плотности красителя метиленового голубого от времени сорбции (б).

Результаты оценки сорбционной емкости полупроводниковых пленок, образованных наностержнями  $\text{TiO}_2$ 

Температура гидротермального синтеза, °С	Количество молекул, мол./см <sup>2</sup>	Занимаемая площадь, Å <sup>2</sup>
100	$2.7 \cdot 10^{14}$	$3.5 \cdot 10^{16}$
120	$5.4 \cdot 10^{14}$	$7.0 \cdot 10^{16}$
140	$1.8 \cdot 10^{15}$	$2.3 \cdot 10^{17}$
160	$2.7 \cdot 10^{15}$	$3.5 \cdot 10^{17}$
180	$4.8 \cdot 10^{15}$	$6.2 \cdot 10^{17}$
200	$4.3 \cdot 10^{15}$	$5.5 \cdot 10^{17}$

продолжительности адсорбции 20–25 ч оптическая плотность раствора практически не изменялась, что свидетельствует о насыщении пленок. На основании полученных данных были проведены расчеты по определению количества сорбированных молекул красителя метиленового голубого в поры и на поверхность полупроводниковых пленок  $\text{TiO}_2$  (см. таблицу).

В предположении, что площадь, занимаемая одной молекулой красителя метиленового голубого, составляет  $130 \text{ \AA}^2$  [14], наибольшей площадью поверхности характеризуется пленка, синтезированная при  $180^\circ\text{C}$ , —  $6.2 \cdot 10^{17} \text{ \AA}^2$ , или  $\sim 62 \text{ см}^2$  на  $1 \text{ см}^2$  пленки из наностержней  $\text{TiO}_2$ , осажденных на поверхность подложек. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что фотокаталитическая активность наностержней  $\text{TiO}_2$ , полученных при различной температуре гидротермального синтеза, зависит от величины активной площади поверхности пленок. Так, пленка из наностержней  $\text{TiO}_2$ , синтезированная при  $180^\circ\text{C}$ , имеет наибольшую площадь активной поверхности, и для нее наблюдается максимальная фотокаталитическая активность по сравнению с другими пленками.

### Выводы

Изменение температуры (100, 120, 140, 160, 180,  $200^\circ\text{C}$ ) и продолжительности гидротермального синтеза приводит к формированию на ФТО-подложках наностержней  $\text{TiO}_2$  с длиной стержня 350, 647, 1590, 2100, 4100, 3200 нм со средним диаметром от 55 до 125 нм соответственно. Исследование показало, что наилучшей фотокаталитической активностью обладает пленка, образованная наностержнями  $\text{TiO}_2$ , полученная при температуре  $180^\circ\text{C}$  и длительности синтеза 24 ч. Оптическая плотность пленок и ширина запрещенной зоны полупроводника с повышением температуры синтеза изменялась незначительно, что исключает их влияние на фотокаталитическую активность пленок. Повышение температуры гидротермального синтеза привело к повышению кристалличности пленок, росту длины и подбору оптималь-

ного диаметра наностержней  $\text{TiO}_2$ , что позволило увеличить удельную площадь поверхности и фотокаталитическую активность пленок.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках грантов КН МОН РК: «Гранты на поддержку исследований и тренингов постдокторантов (PhD). Грантовая программа типа А» № APP-PHD-A-19/004P и AP08052675, а также государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и госбюджетной тематики химического факультета МГУ «Катализ и физикохимия поверхности» (№ гос. рег. АААА-А16-116092810057-8).

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Сериков Тимур Маратович*, PhD,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4302-9674>  
*Ибраев Ниязбек Хамзаулы*, д.ф.-м.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5156-5015>  
*Савилов Сергей Вячеславович*, д.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5827-3912>  
*Иванова Татьяна Михайловна*,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0729-0798>

### Список литературы

- [1] Lazar M. A., Varghese S., Nair S. S. Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: Recent updates // Catalysts. 2012. V. 2. N 4. P. 572–601. <https://doi.org/10.3390/catal2040572>
- [2] Zhao Y., Hoivik N., Wang K. Y. Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting // Nano Energy. 2016. V. 30. P. 728–744. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.027>

- [3] Сериков Т. М., Ибраев Н. Х., Нураджу Н., Савилов С. В., Лунин В. В. Влияние свойств поверхности пористых пленок диоксида титана на характеристики солнечных фотоэлементов // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 4. С. 614–621 [Serikov T. M., Ibrayev N. K., Nuraje N., Savilov S. V., Lunin V. V. Influence of surface properties of the titanium dioxide porous films on the characteristics of solar cells // Russ. Chem. Bull. 2017. V. 66. N 4. P. 614–621. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1781-0>].
- [4] Wang F. Y., Song L. F., Zhang H. C. One-dimensional metal-oxide nanostructures for solar photocatalytic water-splitting // J. Electron. Mater. 2017. V. 46. N 8. P. 4716–4724. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5491-z>
- [5] Serikov T. M., Ibrayev N. K., Smagulov Z. Surface and sorption properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes, synthesized by electrochemical anodization // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. V. 110. ID 012066. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/110/1/012066>
- [6] Yamazaki Y., Fujitsuka M., Yamazaki S. Effect of organic additives during hydrothermal syntheses of rutile TiO<sub>2</sub> nanorods for photocatalytic applications // ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. P. 5890–5899. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01334>
- [7] Liu B., Boercker J. E., Aydil E. S. Oriented single crystalline titanium dioxide nanowires // Nanotechnology. 2008. V. 19. N 50. P. 505604–505609. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/50/505604>
- [8] Yamazaki Y., Azami K., Katoh R., Yamazaki S. Developing Active TiO<sub>2</sub> Nanorods by examining the influence of morphological changes from nanorods to nanoparticles on photocatalytic activity // ACS Appl. Nano Mater. 2018. V. 10. P. 5927–5935. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01617>
- [9] Hwang Y. J., Hahn C., Liu B., Yang P. Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanowire arrays: A study of the dependence on length and atomic layer deposition coating // ACS Nano. 2012. V. 6. N 6. P. 5060–5069. <https://doi.org/10.1021/nn300679d>
- [10] Kerkez Ö., Boz I. Efficient removal of methylene blue by photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub> nanorod array thin films // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2013. V. 110. P. 543–557. <https://doi.org/10.1007/s11144-013-0616-8>
- [11] Liu B., Aydil E. S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. N 11. P. 3985–3990. <https://doi.org/10.1021/ja8078972>
- [12] Ravidhas C., Anitha B., Arivukarasan D., Venkatesh R., Christy A. J., Jothivenkatachalam K., Sanjeeviraja C. Tunable morphology with selective faceted growth of visible light active TiO<sub>2</sub> thin films by facile hydrothermal method: Structural, optical and photocatalytic properties // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2016. V. 27. N 5. P. 5020–5032. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4389-5>
- [13] Kwon C. H., Shin H. M., Kim J. H., Choi W. S., Yoon K. H. Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 86. N 1. P. 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.02.024>
- [14] Kahr G., Madsen F. T. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption // Appl. Clay. Sci. 1995. V. 9. N 5. P. 327–336. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)00028-o](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00028-o)
-

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ЦИРКОНИЯ(IV) И ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ИТТРИЯ(III)

© А. Е. Тургамбаева<sup>1</sup>, К. В. Жерикова<sup>1</sup>, С. А. Мосягина<sup>1,2</sup>, В. В. Крисюк<sup>1</sup>,  
В. В. Лукашов<sup>1,3</sup>, И. К. Игуменов<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН),  
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет,  
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

<sup>3</sup> Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН (ИТ СО РАН),  
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 1

\* E-mail: igumen@niic.nsc.ru

Поступила в Редакцию 9 ноября 2018 г.

После доработки 2 марта 2021 г.

Принята к публикации 2 марта 2021 г.

*Проведен комплекс исследований термических свойств в конденсированной и газовой фазах индивидуальных прекурсоров дипивалоилметаната циркония(IV)–дипивалоилметаната иттрия(III)  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  ( $Hthd$  — 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион) и их смесей, используемых для получения смешанно-оксидных пленок методом химического осаждения из газовой фазы. Установлено, что в конденсированной фазе скорость процесса испарения как индивидуальных соединений, так и их смесей существенно выше скорости разложения. С использованием масс-спектрометрического мониторинга состава газовой фазы изучено парообразование, термическая устойчивость паров и термораспад в вакууме и в присутствии кислорода. Сравнение термического поведения индивидуальных соединений  $Zr(thd)_4$  и  $Y(thd)_3$ , нагреваемых в отдельных испарителях системы ввода масс-спектрометра, и их смесей с различным соотношением компонентов  $Zr(thd)_4$  и  $Y(thd)_3$  фазы показало, что в исследованном температурном интервале отсутствует химическое взаимодействие прекурсоров.*

Ключевые слова: дипивалоилметанат циркония; дипивалоилметанат иттрия; MOCVD-прекурсоры; термические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821040046

Термобарьерные покрытия, обладающие низкой теплопроводностью, широко применяются в аэрокосмической промышленности и энергетике [1, 2]. Использование оксидных покрытий на различных элементах газотурбинных двигателей позволяет повысить рабочую температуру и, как следствие, их КПД. В настоящее время для нанесения термобарьерных покрытий, работающих при повышенных температурах (до 1150°C), наиболее широко используется система  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$  (7-8YSZ).

Известные технологии нанесения термобарьерных покрытий энергоемки и затратны. Актуальной задачей является разработка эффективных технологических

процессов нанесения термобарьерных покрытий на лопатки турбины, камеры сгорания, системы трубопроводов и др. Большие перспективы для получения многокомпонентных толстых слоев оксидов металлов (от 50 мкм и выше) на поверхностях со сложным рельефом имеет химическое осаждение из газовой фазы с использованием летучих соединений металлов с органическими лигандами (metallorganic chemical vapor deposition, MOCVD) [3, 4]. В основе метода лежит формирование покрытия на поверхности изделия при термическом разложении исходного летучего соединения металла с органическими лигандами (прекурсор), транспортируемого через газовую фазу.

Для получения методом MOCVD керамических термобарьерных покрытий состава 7-8YSZ в качестве прекурсоров используют  $\beta$ -дикетонаты соответствующих металлов, в частности, дипивалоилметанаты (2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионаты, thd) [5–8]. Пленки, содержащие оксиды двух или более металлов, можно получать с использованием различных способов формирования смесей паров прекурсоров в зоне осаждения покрытий: из разных испарителей с монометалльными прекурсорами; из одного испарителя, содержащего смесь прекурсоров с заданным соотношением компонентов; из одного испарителя с гетерометаллическим прекурсором.

Как показали исследования конвективного теплообмена при сублимации одиночной частицы смеси  $Z(\text{thd})_4/Y(\text{thd})_3$  в потоке инертного газа, интенсификация процессов переноса способна изменить кинетику сублимации смесей прекурсоров. Так, например, использование вихревых камер [9] с центробежным псевдооживленным слоем частиц существенно ускоряет процесс массопереноса и позволяет использовать единый источник паров для смеси прекурсоров с различной летучестью. В любом случае при применении как разных испарителей, так и одного испарителя для смеси прекурсоров с заданным соотношением компонентов необходима полная информация о термическом поведении в конденсированной и газовой фазах индивидуальных соединений и их смесей.

В работах [10–12] приведены результаты исследований процесса парообразования бинарных смесей  $\beta$ -дикетонатных металлокомплексов. Авторы отмечают синергический эффект при сублимации/испарении, проявляющийся в увеличении массопереноса малолетучего комплекса в смеси с высоколетучим комплексом. Оба комплекса образованы одним и тем же  $\beta$ -дикетоном. Ожидается, что массоперенос компонентов в газовую фазу из смесей дипивалоилметанатов циркония и иттрия будет зависеть от совокупности различных экспериментальных факторов. Информация о подобном рода исследованиях применительно к системе  $Zr(\text{thd})_4-Y(\text{thd})_3$  в литературе отсутствует.

Цель работы — изучение термического поведения системы прекурсоров  $Zr(\text{thd})_4-Y(\text{thd})_3$  в конденсированной и газовой фазах. Эта система отличается от ранее исследованной  $Zr(\text{thd})_4-Nd(\text{thd})_3$  [13] главным образом тем, что летучесть (давление насыщенного пара)  $Y(\text{thd})_3$  значительно выше, чем у  $Zr(\text{thd})_4$  [14], тогда как эти величины для  $Zr(\text{thd})_4-Nd(\text{thd})_3$  системы сравнимы. Температуры сублимации ( $T_{\text{субл}}$ ) для комплексов  $Zr(\text{thd})_4$ ,  $Nd(\text{thd})_3$  и  $Y(\text{thd})_3$  — 180, 185 и 140°C соответственно.

## Экспериментальная часть

Коммерчески доступные индивидуальные комплексы  $Zr(\text{thd})_4$  и  $Y(\text{thd})_3$  (99%, ООО «ДалХИМ») перед экспериментами были дополнительно очищены сублимацией в градиентной трубчатой печи при пониженном давлении ( $10^{-2}$  Торр) при  $T = 190$  и  $160^\circ\text{C}$  для  $Zr(\text{thd})_4$  и  $Y(\text{thd})_3$  соответственно. Смеси прекурсоров с мольным соотношением компонентов  $Zr(\text{thd})_4$  и  $Y(\text{thd})_3$  1:1 и 3:1 готовили двумя способами: совместным истиранием в ступке соответствующих навесок индивидуальных соединений и совместным растворением навесок прекурсоров в диэтиловом эфире с последующим упариванием растворителя на воздухе. Смесь прекурсоров с соотношением компонентов 1:1, полученную механическим смешением, подвергали дополнительной термообработке. Для этого навеску смеси в стеклянном контейнере помещали в разогретую до  $190^\circ\text{C}$  печь и выдерживали в течение 30 мин в токе аргона высокой чистоты. Полученную смесь анализировали после ее охлаждения до комнатной температуры.

Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ (ТГ-ДТА) выполнены с использованием термоанализатора Netzsch TG 209 F1 Iris. Условия всех экспериментов были идентичны: масса навески составляла 10 мг, нагрев проводили в атмосфере гелия ( $30 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ , открытый тигель  $Al_2O_3$ , скорость нагрева  $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ ), погрешность измерения температуры 1.5%.

Визуально-политермические исследования поведения образцов смесей, полученных различными способами, были проведены на нагревательном столике Кофлера с микроскопом (VEB Wägetechnik Rapido, РНМК 80/2555). Образцы нагревали от комнатной температуры до  $200^\circ\text{C}$  со скоростью  $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) комплексов и их смесей проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $Cu_{K\alpha}$ -излучение, в области углов  $2\theta = 5-60^\circ$ , комнатная температура). Изменения фазового состава индивидуальных комплексов и их смесей при нагревании исследовали на дифрактометре Bruker D8 Advance с помощью высокотемпературной приставки в интервале температур  $25-190^\circ\text{C}$ . Измерения проводили при  $2\theta$  от  $5$  до  $60^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Ошибка метода 5%.

Исследование термического поведения паров прекурсоров было проведено с использованием время-пролетного масс-спектрометра МСХ-6 (диапазон до  $3000 m/z$ , ПО «Электрон») с оригинальной системой ввода паров в систему [15]. Вещество в стеклянной ампуле (несколько мг) помещали в испаритель и си-

стему вакуумировали. Пары исследуемого образца поступали из испарителя в реактор и далее через эффузионное отверстие (0.2 мм) в масс-спектрометр, где происходил анализ состава газовой фазы. При исследовании процесса испарения испаритель нагревали со скоростью  $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$  при постоянной температуре реактора. При исследовании термораспада температура испарителя оставалась постоянной, а реактор нагревали. Для исследования двухкомпонентной системы  $\text{Zr}(\text{thd})_4$  и  $\text{Y}(\text{thd})_3$  была сконструирована система ввода, имеющая два испарителя с независимым нагревом: каждый прекурсор помещали в индивидуальную ампулу и нагревали до требуемой температуры (рис. 1). Для масс-спектрометрического мониторинга состава газовой фазы при испарении смесей  $\text{Zr}(\text{thd})_4$ – $\text{Y}(\text{thd})_3$  с мольным соотношением компонентов 1:1 и 3:1 смесь в стеклянной ампуле помещали в испаритель, который вакуумировали и нагревали со скоростью  $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$  от 130 до  $182^\circ\text{C}$ . При исследовании термораспада паров образец в испарителе нагревали до  $T_{\text{исп}} = 180^\circ\text{C}$  для смеси  $\text{Zr}(\text{thd})_4$ – $\text{Y}(\text{thd})_3$  и до  $T_{\text{исп}} = 185$  и  $105^\circ\text{C}$  для  $\text{Zr}(\text{thd})_4$  и  $\text{Y}(\text{thd})_3$  соответственно и поддерживали при заданной температуре в течение всего эксперимента. Пары вещества попадали в реактор, где происходил их нагрев до  $500^\circ\text{C}$  со скоростью  $5 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Ионизация осуществлялась электронами с энергией 70 эВ. Сбор и обработку экспериментальных данных проводили с использованием аппаратного и программного обеспечения компании National Instruments Corp. Масс-

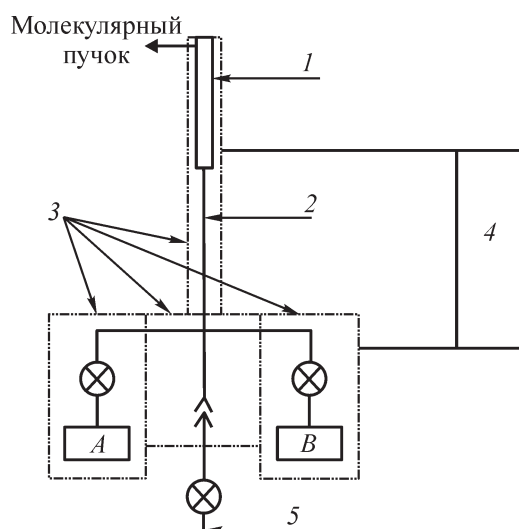


Рис. 1. Блок-схема системы ввода к масс-спектрометру для исследования многокомпонентных систем.

1 — реактор, 2 — трубопровод, 3 — нагревательные блоки, 4 — блок терморегуляторов, 5 — ввод газа-реагента.

спектры регистрировали каждые 2 мин. При необходимости в реактор вводили газ-реагент — кислород (рис. 1, позиция 5).

### Обсуждение результатов

Исследованные соединения и их смеси устойчивы на воздухе. Сублимационный тест показал, что оба индивидуальных комплекса  $\text{Zr}(\text{thd})_4$  и  $\text{Y}(\text{thd})_3$  переходят в газовую фазу без остатка и конденсируются в виде одной зоны. По данным термогравиметрического анализа, они испаряются в одну стадию, нелетучий остаток  $<1\%$ . Это свидетельствует о том, что скорость процесса испарения существенно выше скорости разложения. На кривой ДТА наблюдается отчетливо выраженный пик при  $176^\circ\text{C}$ , соответствующий плавлению  $\text{Y}(\text{thd})_3$  (рис. 2, кривая 1). Комплекс  $\text{Zr}(\text{thd})_4$  при нагревании претерпевает два фазовых перехода (эндотермические эффекты при  $168$  и  $177^\circ\text{C}$ , рис. 2, кривая 2). Из данных РФА следует, что кристаллическая структура комплекса при нагревании в интервале температур  $25$ – $190^\circ\text{C}$  не изменяется, происходит лишь исчезновение малоинтенсивных пиков (см. таблицу).

Смеси  $\text{Zr}(\text{thd})_4$ – $\text{Y}(\text{thd})_3$  3:1 и 1:1 при нагревании переходят в газовую фазу полностью при одинаковой температуре независимо от способа их приготовления. Кривые потери массы данных смесей лежат в температурном интервале между аналогичными кривыми индивидуальных комплексов. На кривой ДТА смеси 3:1, полученной механическим истиранием (рис. 2, кривая 3'), зарегистрированы два пика: при  $161$  и  $168^\circ\text{C}$ . Эндотермический эффект при  $168^\circ\text{C}$  соответствует фазовому переходу  $\text{Zr}(\text{thd})_4$ . Эндотермический эффект при  $162^\circ\text{C}$  в виде широкого интенсивного пика зарегистрирован также и для механической смеси прекурсоров состава 1:1 (рис. 2, кривая 4'). На кривых ДТА индивидуальных комплексов термические эффекты при данных температурах отсутствуют.

При визуальном-политермическом исследовании смеси 1:1, приготовленной путем совместного растворения  $\text{Zr}(\text{thd})_4$  и  $\text{Y}(\text{thd})_3$  в диэтиловом эфире (рис. 2, кривая 4), установлено, что оба пика при  $144$  и  $160^\circ\text{C}$  соответствуют плавлению. Фаза, плавящаяся в интервале  $\sim 144$ – $150^\circ\text{C}$ , присутствует в минимальном количестве, а после достижения температуры  $160^\circ\text{C}$  наблюдается плавление основной фазы. В расплаве наблюдаются также мелкие кристаллы еще одной неизвестной фазы, которые не плавятся при повышении температуры до  $200^\circ\text{C}$ . На кривой ДТА, зарегистрированной для механической смеси комплексов

Результаты рентгенофазового анализа сублимированного образца тетракис-2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионата циркония  $Zr(thd)_4$  при разных температурах

$T, ^\circ C$	Состав	Характеристика
40	$Zr(thd)_4$ + неизвестная фаза	Интенсивность непроиндцированных рефлексов существенно меньше, чем в начале нагрева
160	$Zr(thd)_4$ + неизвестная фаза	
170	$Zr(thd)_4$ + неизвестная фаза	Непроиндцированных рефлексов почти нет
180	Однофазный $Zr(thd)_4$	Дифрактограмма идентична зарегистрированной при 180°C
190	Однофазный $Zr(thd)_4$	

состава 3:1, наблюдаемые термические эффекты проявляются в виде малоинтенсивных и широких пиков (рис. 2, кривая 3). В целом характер кривой близок

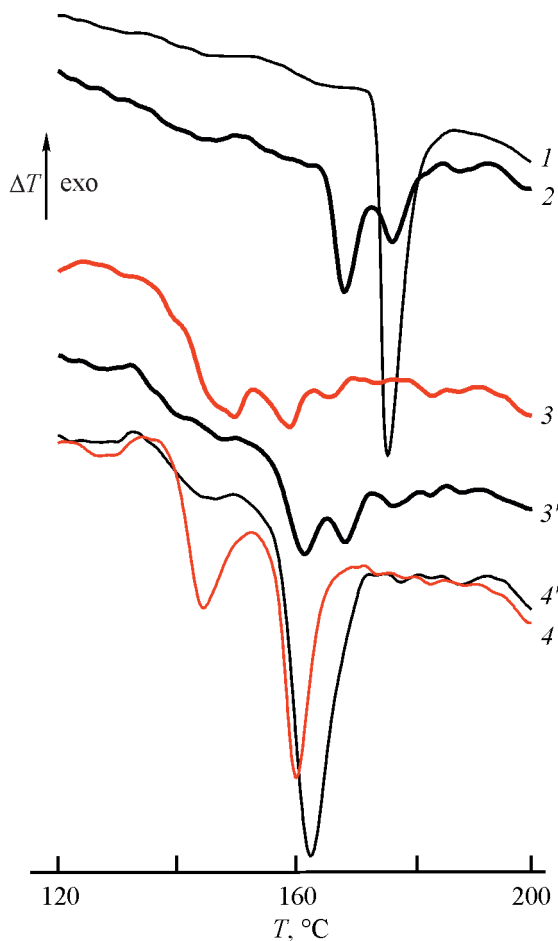


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического анализа. 1 —  $Y(thd)_3$ , 2 —  $Zr(thd)_4$ , 3 — смесь  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  3:1 (приготовлена растворением навесок), 3' — смесь  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  3:1 (приготовлена механическим смешением), 4 — смесь  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  1:1 (приготовлена растворением навесок), 4' — смесь  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  1:1 (приготовлена механическим смешением);  $thd^-$  — 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат-анион.

к кривой ДТА, полученной для механической смеси состава 1:1. При визуально-политермическом исследовании образца установлено, что основная фаза не плавится, а наблюдается плавление только отдельных кристаллов в интервале 140–170°C. На основе совокупного анализа термического поведения смесей комплексов можно сделать заключение о том, что во всех исследованных композициях присутствуют одни и те же легкоплавкие фазы, но в разном отношении к основной фазе. Для смеси с большим содержанием иттриевого компонента (1:1) интенсивности пиков на кривых ДТА в интервале 140–170°C и пиков на дифрактограммах выше, что свидетельствует об образовании легкоплавких фаз твердых растворов на основе  $Y(thd)_3$  (рис. 3, кривые 5, 6). Можно также предположить, что большее количество твердых растворов прекурсоры образуют при кристаллизации из раствора. При механической обработке смесей образование твердых растворов, по-видимому, происходит медленнее, и их количество значительно ниже.

На дифрактограммах смеси состава 1:1 (рис. 3, кривые 5, 6) зарегистрированы два неразрешенных рефлекса при  $2\theta = 8-9^\circ$ , из которых только первый относится к  $Zr(thd)_4$ . Кроме того, присутствуют широкие рефлексы от  $11^\circ$  и до  $23^\circ$ . Дифрактограмма образца, полученного сплавлением эквимольной смеси компонентов, заметно отличается от дифрактограмм для смесей, приготовленных механическим и растворным методами.

Таким образом, данные термического и рентгенофазового анализа при повышенных температурах подтверждают образование твердых растворов в системе  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$ .

По масс-спектрометрическим данным,  $Zr(thd)_4$  и  $Y(thd)_3$  в газовой фазе мономерны. При изотермическом нагреве исследованные соединения показали хорошую термическую устойчивость при испарении, определяющуюся воспроизводимостью масс-спектров в нескольких циклах нагревания и охлаждения испарителя. Отсутствие термической дегградации



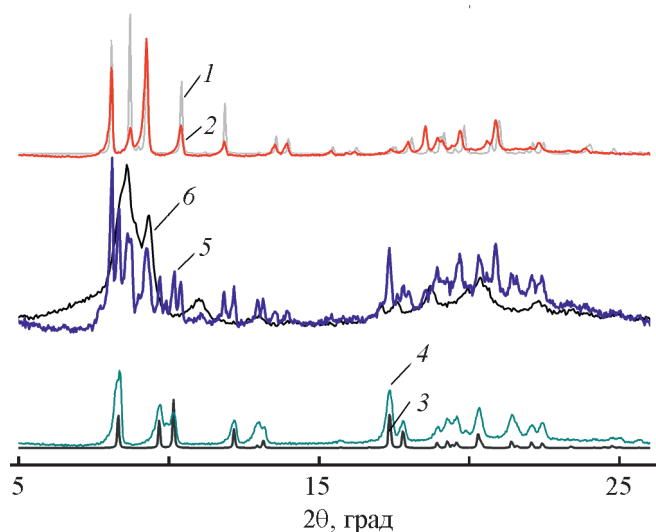


Рис. 3. Дифрактограммы образцов.

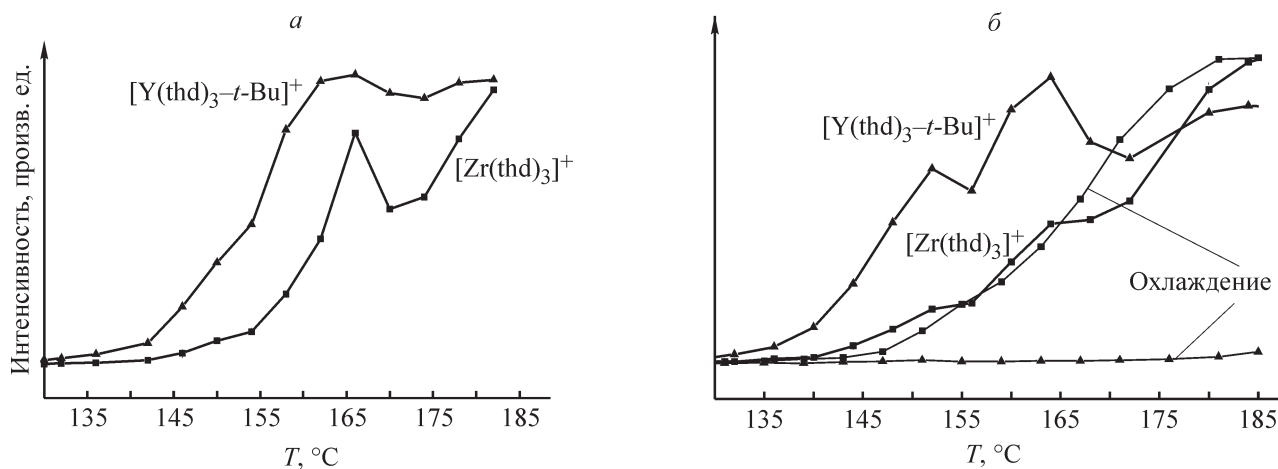
1 —  $Zr(thd)_4$ , дифрактограмма, построенная на базе монокристаллических данных [16]; 2 —  $Zr(thd)_4$  (эксп.); 3 —  $Y(thd)_3$ , дифрактограмма, построенная на базе монокристаллических данных [17]; 4 —  $Y(thd)_3$  (эксп.); 5 — смесь  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  1:1 (приготовлена растворением навесок); 6 — смесь после плавления  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  1:1 (приготовлена растворением навесок);  $thd^-$  — 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат-анион.

образца было также подтверждено идентичностью дифрактограмм до и после нагрева.

Масс-спектрометрический мониторинг состава газовой фазы при испарении смеси  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  1:1, приготовленной из раствора, показал следующее. При нагревании наблюдался экспоненциальный рост интенсивности пиков ионов в масс-спектре, а

после  $166^\circ C$  происходил небольшой спад интенсивности, которая при дальнейшем нагреве до  $180^\circ C$  восстанавливалась. Мы полагаем, что это связано с плавлением  $Y(thd)_3$  компонента, приводящим к уменьшению поверхности испарения и блокированию испарения  $Zr(thd)_4$  компонента смеси (рис. 4, а). При нагревании смеси 3:1 наблюдалось два менее интенсивных спада и восстановления интенсивности пиков при  $T > 152$  и  $164^\circ C$  (рис. 4, б). В этом случае все эффекты также связаны с фазовыми переходами в конденсированной фазе, в частности, плавлением твердых растворов ( $145$  и  $161^\circ C$  по ДТА) и с полиморфным переходом компонента  $Zr(thd)_4$  ( $168^\circ C$  для индивидуального комплекса). При изотермическом выдерживании смеси 3:1 при  $185^\circ C$  интенсивность пиков  $Zr$ -содержащих ионов не изменялась, тогда как интенсивность пиков  $Y$ -содержащих ионов монотонно падала, что связано с испарением более летучего компонента  $Y(thd)_3$  из смеси. При последующем охлаждении смеси интенсивность пиков компонентов падала монотонно.

Было исследовано термическое поведение газовой фазы, полученной при нагревании смеси  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  состава 1:1. Данные получены при температурах  $190$ – $500^\circ C$  в присутствии кислорода. Использованная система ввода для масс-спектрометра фактически представляла собой миниатюрный МОСVD-реактор с горячими стенками, имеющий отдельные испарители с независимым нагревом, при этом давление в реакторе не превышало  $0.5$  Торр. Реакционная смесь из реактора непрерывно поступала через эффузионное отверстие непосредствен-

Рис. 4. Зависимость интенсивности избранных пиков ионов от температуры испарителя (представлены фрагментарные ионы  $[Y(thd)_3-t-Bu]^+$  и  $[Zr(thd)_3]^+$ ).

а — испарение смеси  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  1:1, б — испарение смеси  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  3:1 (смеси приготовлены из раствора);  $thd^-$  — 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат-анион,  $t-Bu$  — *tert*-бутил.

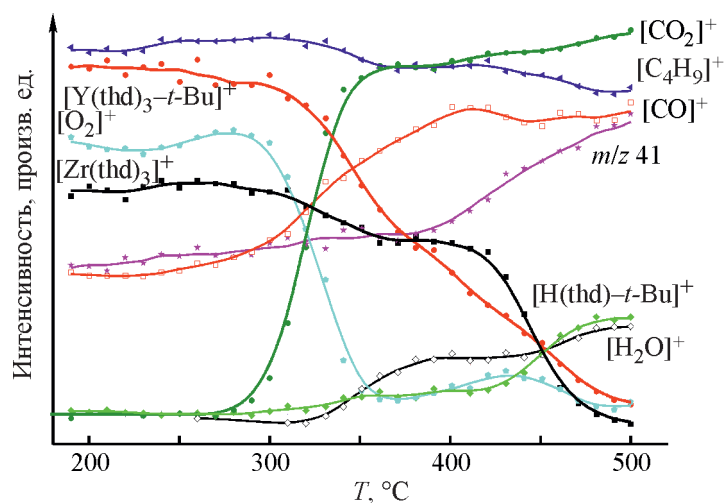


Рис. 5. Смесь  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$  (1:1), термораспад в присутствии кислорода: зависимость интенсивности избранных пиков ионов от температуры ( $T_{исп} = 180^\circ C$ ).

но в ионный источник (рабочее давление не превышало  $1.5 \cdot 10^{-5}$  Торр). В таких условиях разложение происходит на стенках реактора, а не в газовой фазе, вторичные реакции в ионном источнике исключены.

Из зарегистрированных при различных температурах масс-спектров получали температурные зависимости интенсивности выбранных пиков ионов, характеризующих состав газовой фазы при программируемом нагревании паров исследованных соединений (рис. 5). Температуру начала термолитического разложения оценивали по уменьшению интенсивности пиков ионов исходного соединения и росту интенсивности пиков ионов газообразных продуктов. Погрешность определения пороговых температур составляла  $\pm 10^\circ C$ .

В вакууме термораспад паров смеси начинается при  $T > 380^\circ C$ , и даже при  $500^\circ C$  интенсивность металлосодержащих ионов в масс-спектре достаточно высока. Это свидетельствует о том, что полнота разложения комплексов в условиях масс-спектрометрического эксперимента не достигается.

Термораспад паров смеси в присутствии кислорода на поверхности реактора начинается при  $T > 270^\circ C$ . Кислород расходуется на окисление органической части комплекса с образованием оксидов углерода и воды. При недостатке кислорода термораспад образца протекает при более высокой температуре. При этом в газовой фазе регистрируются молекулы свободного лиганда и его фрагменты, что более характерно для термораспада в вакууме.

Установлено, что вид температурных зависимостей интенсивности пиков металлосодержащих ионов для системы  $Zr(thd)_4$ – $Y(thd)_3$ , зарегистрированных при программируемом нагревании паров комплексов

в присутствии кислорода, практически совпадает для смесевой композиции и при отдельном введении паров индивидуальных компонентов в реактор.

## Выводы

Исследование системы дивалоилметанат циркония(IV)–дивалоилметанат иттрия(III) в конденсированной фазе показало, что индивидуальные комплексы и их смеси в исследованном температурном интервале термически стабильны и сублимируются без разложения.

Установлено, что при приготовлении смесей происходит образование легкоплавких фаз твердых растворов. Нагревание смесей выше температуры их плавления влияет на состав пара над образцом, что важно учитывать при выборе параметров эксперимента при осаждении пленок. Исходя из предположения, что твердые растворы образуются на основе более летучего иттриевого компонента смеси, для получения пленок с заданным содержанием иттрия необходимо оптимизировать содержание данного прекурсора в смеси.

В условиях масс-спектрометрического эксперимента при отдельном нагревании индивидуальных соединений в присутствии кислорода, как и при нагревании смесей, состав газообразных продуктов не изменяется. Это свидетельствует об отсутствии взаимного влияния паров прекурсоров на поверхности при температурах по крайней мере до  $500^\circ C$ . Температуры начала разложения исследованных смесей совпадают с аналогичным параметром для индивидуальных прекурсоров.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 16-19-10325.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. А. С. Юношеву (ИГиЛ СО РАН) за проведение РФА.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

А. Е. Тургамбаева выполнила масс-спектрометрические эксперименты; К. В. Жерикова и С. А. Мосягина синтезировали, очистили исходные соединения, подготовили смеси и провели их исследование методами ТГ-ДТА и РФА; В. В. Крисюк интерпретировал данные РФА; В. В. Лукашов разработал систему ввода к масс-спектрометру для исследования многокомпонентных систем; И. К. Игуменов — постановка задачи и интерпретация экспериментов по массопереносу паров прекурсоров.

### Информация об авторах

Тургамбаева Асия Есенкельдиновна, к.х.н.,  
WoS ResearcherID AAQ-2589-2020,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0312-7325>

Жерикова Ксения Васильевна, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7938-1456>

Мосягина Светлана Андреевна,

ORCID: <https://orcid.org/000-0002-3802-3262>

Крисюк Владислав Владимирович, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7273-6488>

Владимир Владимирович Лукашов, к.т.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8178-7607>

Игуменов Игорь Константинович, д.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3621-9974>

### Список литературы

- [1] Мубояджян С. А., Будиновский С. А., Гаямов А. М., Смирнов А. А. Получение керамических теплозащитных покрытий для рабочих лопаток двигателей авиационных газовых турбин магнетронным методом // *Авиаци. материалы и технологии*. 2012. № 4. С. 3–8.
- [2] Игуменов И. К., Аксенов А. Н. Термобарьерные покрытия лопаток газовых турбин: метод химического осаждения из паровой фазы (обзор) // *Теплоэнергетика*. 2017. № 12. С. 5–15 [Igumenov I. K., Aksenov A. N. Thermal barrier coatings on gas turbine blades: Chemical vapor deposition (Review) // *Therm. Eng.* 2017. V. 64. N 12. P. 865–873. <https://doi.org/10.1134/S0040601517120035>].
- [3] Chemical Vapor Deposition—Precursors, Processes and Applications / Eds Anthony C. Jones and Michael L. Hitchman. Cambridge: RSC Publ., 2009. P. 37–92. <https://doi.org/10.1039/9781847558794>
- [4] Сыркин В. Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение. М.: Наука, 2000. С. 177–180.
- [5] Wahl G., Nemetz W., Giannozzi M., Rushworth S., Baxter D., Archer N., Cernuschi F., Boyle N. Chemical vapor deposition of TBC: An alternative process for gas turbine components // *J. Eng. Gas Turbines Power*. 2000. V. 123. N 3. P. 520–524. <https://doi.org/10.1115/1.1364495>
- [6] Wahl G., Metz Ch., Samoilenkov S. Thermal barrier coatings // *J. De Physique IV: Proc.* 2001. V. 11. N Pr3. P. 835–846. <https://doi.org/10.1051/jp4:20013105>
- [7] Garcia J. R. V., Goto T. Thermal barrier coatings produced by chemical vapor deposition // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2003. V. 4. P. 397–402. [https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(03\)00048-2](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(03)00048-2)
- [8] Tu R., Goto T. Thermal cycle resistance of yttria stabilized zirconia coatings prepared by MO-CVD // *Mater. Trans.* 2005. V. 46 (6). P. 1318–1323. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.1318>
- [9] Абдрахманов Р. Х., Дворников Н. А., Лукашов В. В. Динамика двухфазного закрученного потока в вихревой камере с нижним торцевым завихрителем // *Теплофизика и аэромеханика*. 2017. Т. 24. № 3 (105). С. 349–356.
- [10] Зайцева И. Г., Кузьмина Н. П., Мартыненко Л. И. Влияние ацетилацетоната натрия на переход в газовую фазу ацетилацетонатов скандия и лютеция // *Координац. химия*. 1999. Т. 25. № 11. С. 867–869.
- [11] Kuzmina N. P., Martynenko L. I., Chugarov N. V., Zaitseva I. G., Grigoriev A. N., Yakushevich A. N. Synergism by sublimation of volatile lanthanide  $\beta$ -diketonates // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 308. N 1–2. P. 158–162. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01047-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01047-1)
- [12] Жаркова Н. Я., Дзюбенко Н. Г., Мартыненко Л. И. Эффект синергизма при совместной сублимации ацетилацетонатов циркония (IV) и иттрия (III) // *Координац. химия*. 1997. Т. 23. № 7. С. 520–524.
- [13] Тургамбаева А. Е., Жерикова К. В., Мосягина С. А., Игуменов И. К. Исследование термического поведения системы дивалоилметанатов циркония и неодима // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. № 7. С. 848–852 [Turgambaeva A. E., Zherikova K. V.,

- Mosyagina S. A., Igumenov I. K.* A study of the thermal behavior of the system of zirconium and neodymium dipivaloylmethanates // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 7. P. 1062–1067.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427217070060>].
- [14] *Zelenina L. N., Chusova T. P., Zherikova K. V., Nazarova A. A., Igumenov I. K.* Thermal study of CVD metal–organic precursors // *J. Thermal Anal. Calorim.* 2018. V. 133. P. 1157–1165.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7241-8>
- [15] *Turgambaeva A., Prud'homme N., Krisyuk V., Vahlas C.* Mass spectrometric monitoring of the gas phase during the CVD of copper from copper cyclopentadienyl triethylphosphine // *Chem. Vapor Deposition.* 2012. V. 18. P. 209–214.  
<https://doi.org/10.1002/cvde.201106972>
- [16] *Spijksma G. I., Bouwmeester H. J. M., Blank D. H. A., Fischer A., Henry M., Kessler V. G.* Chemistry of 2,2,6,6,-tetramethyl-3,5-heptanedione (Hthd) modification of zirconium and hafnium propoxide precursors // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. P. 4938–4950.  
<https://doi.org/10.1021/ic051674j>
- [17] *Громилов С. А., Байдина И. А., Прохорова С. А., Стабников П. А.* Кристаллическая и молекулярная структура мономерной модификации диваловалоилметаната иттрия(III). Структурная организация адсорбированных слоев // *ЖСХ.* 1995. Т. 36. № 3. С. 541–547 [*Gromilov S. A., Baidina I. A., Prokhorova S. A., Stabnikov P. A.* Crystal and molecular structure of monomeric yttrium(III) dipivalylmethanate // *J. Structur. Chem.* 1995. V. 36. N 3. P. 496–501.  
<https://doi.org/10.1007/BF02578537>].
-

## ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРАЗИДА НЕОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© Л. Г. Чеканова<sup>1</sup>, Ю. Б. Ельчищева<sup>2</sup>, А. В. Харитонова<sup>1</sup>, П. Т. Павлов<sup>2</sup>,  
С. А. Заболотных<sup>1</sup>, Г. В. Чернова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН (филиал ПФИЦ УрО РАН),  
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3

<sup>2</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15  
E-mail: larchek.07@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 октября 2020 г.

После доработки 23 декабря 2020 г.

Принята к публикации 8 февраля 2021 г.

*Изучены пять производных гидразида неопентановой кислоты и охарактеризованы их физико-химические свойства (растворимость, протолитические равновесия, гидролитическая устойчивость), определяющие возможность применения реагентов во флотационных процессах концентрирования цветных металлов. Установлен состав комплексных соединений реагентов с  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  в растворах, рассчитаны их константы нестойкости, а также произведения растворимости препаративно выделенных и идентифицированных комплексов. Показана принципиальная возможность использования реагентов в качестве собирателей на примере флотации сульфидных медно-никелевых и медных руд.*

Ключевые слова: производные гидразидов; неопентановая кислота; цветные металлы; флотация

DOI: 10.31857/S0044461821040058

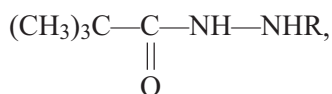
К перспективным реагентам для процессов концентрирования и разделения цветных металлов можно отнести гидразиды и их производные, которые являются типичными хелатообразующими лигандами благодаря наличию в их структуре гидразидной группы  $[-\text{C}(\text{O})\text{NHN}(\text{R})_2]$  [1, 2]. Ее модификация позволяет изменять свойства соединений (кислотно-основные, дентатность и др.), что создает возможность их применения для различных практических задач [3, 4]. Например, гидразиды и 1,2-диацилгидразины  $n$ -алифатических карбоновых кислот предложены для флотационного обогащения калийных руд и сульфидных руд цветных металлов [3, 5, 6]; другие классы производных гидразина —  $\beta$ - $\text{N}$ -оксиэтилгидразиды и ацилсульфонилгидразины — как эффективные собиратели для ионной флотации тяжелых металлов [7].

Варьирование углеводородных радикалов в структуре гидразидов позволяет регулировать растворимость реагентов в различных растворителях, гидролитическую стабильность, области значений pH образования комплексов. Введение радикалов высших ( $\text{C}_{15}$ – $\text{C}_{19}$ )  $\alpha$ -разветвленных третичных карбоновых кислот значительно улучшает экстракционные характеристики реагентов [8]. Следует ожидать, что введение низкомолекулярных разветвленных радикалов может придать производным гидразидов ряд свойств, необходимых для использования их во флотационных процессах: повысить растворимость и гидролитическую устойчивость в водных растворах.

Цель работы — исследование производных гидразида неопентановой кислоты для оценки возможности их применения в качестве потенциальных флотационных реагентов.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования выбраны гидразид неопентановой кислоты (I) и его производные: диацилгидразины (II, III) и ацилсульфонилгидразины (IV, V) общей формулы



где R = H (I) — гидразид неопентановой кислоты; R = C(O)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (II) — 1,2-динеопентаноилгидразин; R = C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (III) — 1-неопентаноил-2-бензоилгидразин; R = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> (IV) — 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразин; R = SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (V) — 1-неопентаноил-2-метансульфонилгидразин.

Соединение (I) получали гидразинолизом этилового эфира неопентановой кислоты; (II), (III) — взаимодействием в пиридине эквимольных количеств гидразида неопентановой кислоты и хлорангидридов соответствующих кислот; \* (IV) и (V) — реакцией неопентаноилхлорида с тозил- и мезилгидразином соответственно [9]. Индивидуальность и чистота реагентов подтверждена данными ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и элементного анализа. ИК-спектры в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex 80V (Bruker) (суспензия в вазелиновом масле; число сканирований 64, разрешающая способность 2 см<sup>-1</sup>); спектры ЯМР<sup>1</sup>H — на спектрометре Bruker Avance Neo [400 МГц; в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт — гексаметилдисилазан (0.055 м. д.)], УФ-спектры — на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ-Спектр); масс-спектры — на хроматографе Agilent Technologies 6890N/5975B (колонка HP-5ms, 30 м × 0.25 мм, 0.25 мкм, газ-носитель — гелий, электронная ионизация, 70 эВ; диапазон сканирования 35–435 а. е. м.). Элементный анализ проводили на анализаторе Vario EL cube CHNS (Elementar).

Растворимость реагентов в этиловом спирте изучали рефрактометрическим, \*\* в воде — гравиметрическим, в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> растворе КОН — спектрофотометрическим методом\*\*\* (условия определения: *l* = 1 см; λ<sub>(I)</sub> = 215 нм, λ<sub>(II)</sub> = 245 нм, λ<sub>(III)</sub> = 230 нм,

λ<sub>(IV)</sub> = 235 нм, λ<sub>(V)</sub> = 237 нм). Показатель преломления определяли на рефрактометре RE40D (Mettler Toledo).

Для определения констант ионизации и устойчивости реагентов к гидролизу использовали спектрофотометрический метод.\*\*\*\* Условия определения констант ионизации: *l* = 1 см; *c*<sub>(I)</sub> = 2.0·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 197 нм (рK<sub>a</sub>), 220 нм (K<sub>a1</sub>); *c*<sub>(II)</sub> = 4.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 240 нм; *c*<sub>(III)</sub> = 4.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 280 нм; *c*<sub>(IV)</sub> = 4.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 217 нм; *c*<sub>(V)</sub> = 8.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 208 нм. Условия определения гидролитической устойчивости: *l* = 1 см; *c*<sub>(I)</sub> = 2.0·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 215 нм (KOH), 208 нм (HCl); *c*<sub>(II)</sub> = 6.5·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 245 нм; *c*<sub>(III)</sub> = 6.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 230 нм; *c*<sub>(IV)</sub> = 6.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 233 нм; *c*<sub>(V)</sub> = 8.0·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>, λ = 236 нм. Выбор длины волны, при которой изучали гидролитическую устойчивость соединений, был обоснован отсутствием при этой длине волны поглощения либо минимальным поглощением возможных продуктов гидролиза [рис. 1, пример для (II)].

Измерения значений pH растворов проводили на pH-метре АНИОН 4100 (НПП «Инфраспак-Аналит») с комбинированным электродом ЭСК10603/7.

Процессы комплексообразования реагентов с ионами цветных металлов исследовали спектрофотометрическим методом [10]. Для создания необходимых значений pH рабочих растворов и для предотвраще-

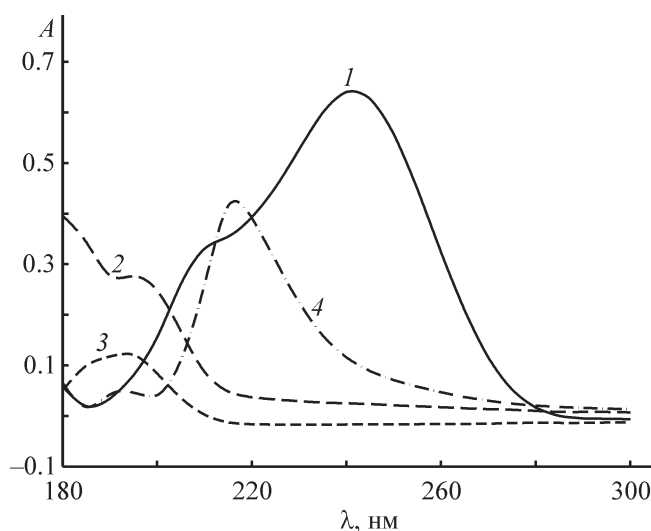


Рис. 1. Спектры поглощения растворов 1,2-динеопентаноилгидразина (I), неопентановой кислоты (2), гидразин-гидрата (3), гидразида неопентановой кислоты (4) в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> растворе КОН; *c*<sub>реагентов</sub> = 4·10<sup>-5</sup> моль·л<sup>-1</sup>.

\* Общая органическая химия. Т. 3. Азотсодержащие соединения / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Пер. с англ. М.: Химия, 1983. С. 268–275.

\*\* Пилипенко А., Пятницкий И. Аналитическая химия. Кн. 2. М.: Химия, 1990. С. 798.

\*\*\* Бернштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975. С. 18–19; 144–161.

\*\*\*\* Там же.

ния выпадения труднорастворимых гидроксокомплексов металлов (в случае применения щелочей) в качестве регулятора pH использовали растворы аммиака.

Содержание металлов в растворе определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP 6500 DUO (Thermo Fisher Scientific). Изучение состава комплексов методом насыщения выполняли экстракционно-фотометрическим (органическая фаза — толуол) и кондуктометрическими способами [кондуктометр SEVEN MULTI S70-K (Mettler Toledo)] [11].

Константы устойчивости комплексов по методу Бабко определяли по следующей методике: в мерные колбы емкостью 25.0 мл приливали 10.0 мл аммиачного буферного раствора для создания pH 10–11, водные растворы солей металлов и реагентов в соотношениях  $[M(II)]:[реагент] = 1:1$  или  $1:2$ , объем доводили до метки дистиллированной водой. Растворы перемешивали и измеряли оптическую плотность при длинах волн, соответствующих максимальному поглощению комплекса ( $\ell = 1$  см). Затем растворы комплексов последовательно разбавляли в 2 и 5 раз, измеряя оптическую плотность после каждого разбавления. Условную константу устойчивости комплексов ( $\beta_{MR_n}$ ) рассчитывали по формуле

$$\beta_{MR_n} = \frac{\left( \frac{q^{1/(n+1)} - 1}{\frac{\Delta}{100}} \right)^{n+1}}{c_M^n/n^n},$$

где  $q$  — разбавление;  $\Delta$  — отклонение от основного закона светопоглощения:  $\Delta = \frac{A - A_q}{A}$ ,  $A$  и  $A_q$  — оптические плотности исходного и разбавленного растворов;  $c_M$  — концентрация ионов металлов после разбавления раствора;  $n$  — количество координированных лигандов, найденных методом молярных отношений.

Константы нестойкости комплексов рассчитывали по формуле

$$K = 1/\beta_{MR_n}.$$

Монокристаллический образец комплекса Cu(II) с реагентом (IV) получали из  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ . Рентгеноструктурные исследования проводили на монокристаллическом дифрактометре Xcalibur Ruby с CCD-детектором (Agilent Technologies) по стандартной методике [ $MoK_\alpha$ -излучение, 295(2) К,  $\omega$ -сканирование с шагом 1°]. Результаты рентгеноструктурного анали-

за депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2036694).

Флотоактивность реагента (I) изучали при обогащении сульфидной медно-никелевой руды Печенгского промышленного района (Мурманская обл.) с содержанием (мас%): Ni — 0.548, Cu — 0.184, Co — 0.025. Пробу руды массой 240 г, характеризующуюся размером частиц 3 мм, смешивали с  $Na_2CO_3$  (взятым из расчета  $3 \text{ кг} \cdot \text{г}^{-1}$ ) и измельчали в шаровой мельнице до заданного размера частиц: ( $-0.063$ ) мм не менее 80%. Флотацию проводили в лабораторной флотомашине 237ФЛ (НПК «Механобр-Техника») по коллективной схеме, включающей основную (10 мин) и контрольную (15 мин) флотации. При выполнении флотационных опытов с реагентами (IV) и (V) с сульфидной медной рудой Томинского месторождения (Челябинская обл.) с содержанием Cu 0.32 мас% навеска руды составляла 175.0 г [фракция с размером частиц ( $-0.071$ ) мм не менее 85%], время основной и контрольной флотации — 2 мин. Собиратели вводили в пульпу в виде 1%-ных водных растворов или растворов в  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  КОН. Полученные после проведения экспериментов продукты сушили, взвешивали и истирали. Разложение проб для проведения анализа проводили их растворением в смеси  $HCl:HNO_3$  (3:1) с использованием микроволнового нагрева в системе MARS 6 (CEM Corporation). Содержание цветных металлов в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 (Thermo Fisher Scientific). По данным химического анализа продуктов флотации осуществляли расчет технологических показателей обогащения руды, которые сравнивали с показателями обогащения, полученными в экспериментах с использованием в качестве собирателя бутилового ксантогената калия (АО «Волжский Оргсинтез») (базовый опыт).

В работе использовали реактивы: гидразин-гидрат (содержание гидразина 64.16%, АО «Вектон»), неопентановую кислоту (99%, Acros Organics BVBA), метансульфохлорид (99.5%, Acros Organics BVBA),  $n$ -толуолсульфохлорид (99%, Acros Organics BVBA), этанол (95%, ООО «Константа — Фарм М»), толуол (х.ч., 99.6%, АО «Экос-1»), бутиловый ксантогенат калия (96%, АО «Волжский Оргсинтез»), бутиловый ксантогенат калия (58.5%, ООО «НАКС Технолоджи-Ск»), дибутилдитиофосфат натрия (бутиловый аэрофлот) (ТУ 2452-00151848149-003, АО «Квадрат Плюс»),  $HCl$  (х.ч., 35%, АО «Башкирская содовая компания»),  $HNO_3$  (х.ч., 65%, ООО «РМ Инжиниринг»),  $NH_3$  (водный) (ч.д.а., 25%, ООО «Сигма Тек»),  $Na_2CO_3$  (х.ч., 99.8%, АО «Вектон»),  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (ч., 98.5%, ООО «Уралхимлаб»).

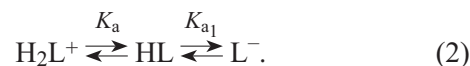
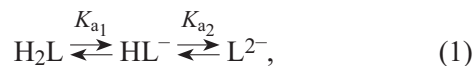
### Обсуждение результатов

Соединения (I)–(V) — белые кристаллические вещества. В литературе описаны свойства соединения (I), представляющего интерес в качестве исходного и промежуточного продуктов в синтезе биологически активных веществ [12]. Соединения (II)–(V) охарактеризованы спектральными методами и константами ионизации, рассчитанными с использованием программного обеспечения Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02.

Установлено, что все реагенты хорошо растворимы в этаноле и водных щелочных растворах, соединение (I) — также в водных растворах кислот. По сравнению с гомологами нормального строения растворимость (I)–(III) в водных растворах кислот и щелочей значительно выше (табл. 1). Например, растворимость производных пентановой кислоты: гидразида в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> HCl — 144.5 г·л<sup>-1</sup> (найден экстраполяцией данных) [3, с. 22]; 1,2-диацилгидразина в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> KOH — 14.0 г·л<sup>-1</sup> [3, с. 93]. Для соединений (IV), (V) растворимость в исследуемых растворителях сопоставима с растворимостью гомологов нормального строения.

Реагенты (II)–(V) (H<sub>2</sub>L) — двухосновные кислоты (1). Процесс диссоциации соединений (IV), (V) по I ступени связан с отрывом протона NHSO<sub>2</sub>-фрагмента за счет большего акцепторного действия сульфониальной группы по сравнению с карбонильной [13]. Реагент (I) (HL) — амфотерное соединение, основность которого характеризуется константой

диссоциации ( $K_a$ ) сопряженной кислоты (H<sub>2</sub>L<sup>+</sup>), кислотность — константой диссоциации ( $K_{a1}$ ) нейтральных молекул (HL) (2) [3, с. 23, 94]. Определенные спектрофотометрическим методом значения констант диссоциации реагентов приведены в табл. 1.



Гидролитическая устойчивость является важной характеристикой промышленного реагента, поскольку определяет не только его расход, но и вторичную токсичность, обусловленную продуктами гидролиза. Устойчивость исследуемых соединений изучали в щелочных средах, так как, исходя из значений констант диссоциации, можно предположить, что процессы комплексообразования с ионами металлов будут преимущественно протекать в щелочных растворах [для (I) — также и в кислых средах]. По уменьшению концентраций реагентов в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> растворе KOH, определенных спектрофотометрическим методом, рассчитали степень гидролиза при различной продолжительности термостатирования (табл. 2). Установлено, что все реагенты устойчивы к щелочному гидролизу при температуре 22°C; соединение (I) менее подвергается гидролизу в кислых средах, чем в щелочных (табл. 2).

При подборе реагентов-собирающих для флотации металлсодержащих полезных ископаемых руковод-

Таблица 1

Физико-химические характеристики производных гидразида неопентановой кислоты

Реагент	$T_{пл}$ , °C	Растворимость, г·л <sup>-1</sup> , при 20°C				Значения констант диссоциации $n = 5, P = 0.95$	
		вода	этанол	0.1 моль·л <sup>-1</sup> KOH	0.1 моль·л <sup>-1</sup> HCl	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$
Гидразид неопентановой кислоты	55–57	291	152.7	234	267.5	14.13 ± 0.11	—
1,2-Динеопентаноилгидразин	233–235	8.7	162.4	21.3	—	11.33 ± 0.02	12.83 ± 0.25
1-Неопентаноил-2-бензоилгидразин	188–190	2.0	104.9	16.3	—	10.25 ± 0.12	11.75 ± 0.15
1-Неопентаноил-2-( <i>n</i> -толуолсульфонил)гидразин	155–157	0.6	58.9	11.9	—	8.31 ± 0.05	13.34 ± 0.10
1-Неопентаноил-2-метансульфонилгидразин	185–188	—	17.9	16.0	3.8	8.78 ± 0.03	12.97 ± 0.25

Примечание.  $pK_a$  гидразида неопентановой кислоты 3.23 ± 0.11.



Таблица 2

Степень гидролиза производных гидразида неопентановой кислоты в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> КОН при  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ 

Реагент	Степень гидролиза, %, при продолжительности реакции, мин			
	30	60	120	180
Гидразид неопентановой кислоты:				
0.1 моль·л <sup>-1</sup> КОН	1.9	2.2	4.1	5.4
0.1 моль·л <sup>-1</sup> HCl	—	1.4	2.5	3.0
1,2-Динеопентаноилгидразин	5.0	7.4	8.4	8.8
1-Неопентаноил-2-бензоилгидразин	—	—	—	2.5
1-Неопентаноил-2-( <i>n</i> -толуолсульфонил)гидразин	1.8	2.3	4.1	5.2
1-Неопентаноил-2-метансульфонилгидразин	2.8	4.1	6.5	7.1

ствуются характеристиками сродства органических соединений к определенным металлам и проводят аналогию между взаимодействием реагентов с катионами в растворе и соединениями этих металлов на поверхности минералов [11]. Поэтому с целью оценки возможности протекания реакций комплексообразования с цветными металлами, находящимися в поверхностном слое минералов, были изучены соответствующие процессы в растворах.

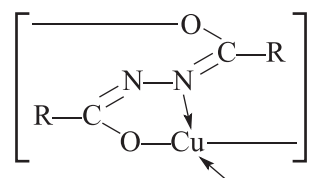
Спектры поглощения смесей аммиачных комплексов металлов и исследуемых реагентов не являются суперпозицией спектров компонентов: в спектрах смесей наблюдаются сдвиги максимумов поглощения и изменения их интенсивности по сравнению с исходными соединениями (рис. 2).

Для подтверждения природы образующихся комплексов проводили их экстракцию в толуол, достигая при этом от 90 до 95% извлечения. Количественный переход ионов металлов в органическую фазу возможен только в составе их комплексных соединений с реагентами, так как аммиачные комплексы металлов не экстрагируются в толуол (что было доказано дополнительными исследованиями).

Состав образующихся комплексных соединений устанавливали методом молярных отношений\* с последующей обработкой данных методом сдвига равновесия\*\* и кондуктометрическим титрованием [3, с. 104–105]. Было показано, что в растворах при pH 10.0–11.0 все исследуемые реагенты образуют комплексы с мольными соотношениями  $[M(II)]:[\text{реагент}] = 1:1$  и  $1:2$  (табл. 3). Расчеты констант устойчивости комплексных соединений выполнены только для комплексов (1:2), так как получить

воспроизводимые результаты для состава (1:1) данным методом не удалось. Низкие значения констант подтверждают образование в растворах устойчивых комплексных соединений, а сопоставление констант нестойкости с аналогичными константами аммиачных комплексов металлов\*\*\* свидетельствует о приоритетности протекания реакций комплексообразования цветных металлов с исследуемыми реагентами.

Комплексообразование реагентов (II)–(IV) с Cu(II) изучали методом осаждения (как это было сделано для неразветвленных гомологов [3, с. 105–113]), поскольку образующиеся комплексные соединения малорастворимы в воде. Для соединений (II), (III) были препаративно выделены комплексы состава CuL, для (IV) —  $[Cu(HL)_2]$  (табл. 4).



Структура комплекса Cu(II) с соединением (IV) была также подтверждена рентгеноструктурным исследованием выращенного монокристалла (рис. 3, а).

Образование пятичленных хелатных металлоциклов с двумя лигандами происходит за счет ковалентного связывания Cu(II) с азотом сульфамидной группы и координации по кислороду карбонильной группы. За счет межмолекулярных водородных связей  $N^1-H^1 \cdots O^2$  молекулы связаны в бесконечные цепи, вытянутые вдоль оси  $0b$  (рис. 3, б).

Расчет произведения растворимости (ПР) (табл. 5) комплексов выполнен аналогично методике, опи-

\* Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. С. 244, 245, 267.

\*\* Там же.

\*\*\* Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии М.: Химия, 1979. С. 328, 329.

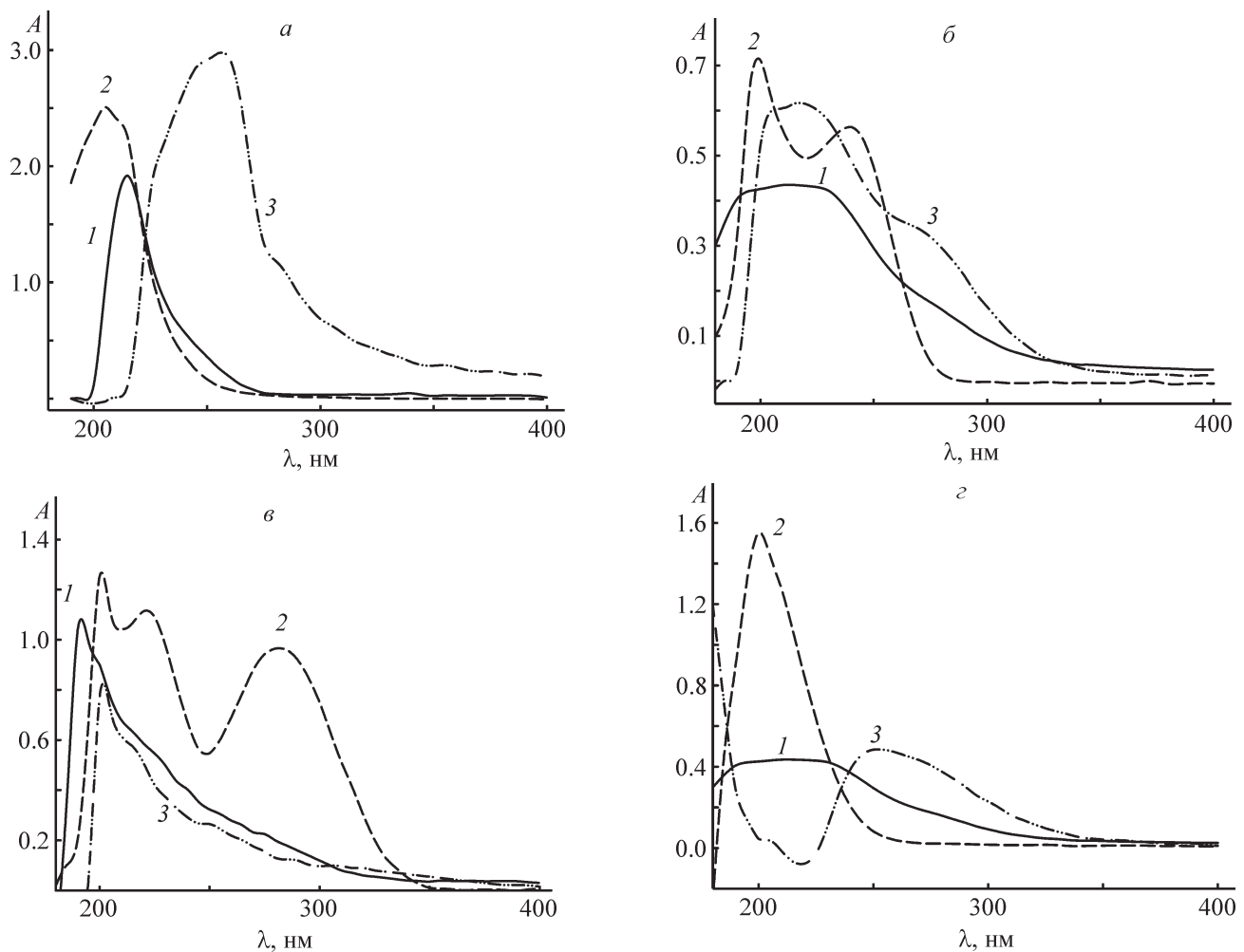


Рис. 2. Спектры поглощения растворов реагентов и предполагаемых комплексных соединений в аммиачных растворах.

- а:* 1 — Co(II),  $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 2 — гидразид неопентановой кислоты,  $c = 2.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 3 — смесь гидразида неопентановой кислоты и Co(II);  $\text{pH}_{\text{равн}} 11.0$ .
- б:* 1 — Cu(II),  $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 2 — 1,2-динеопентаноилгидразин,  $c = 2.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 3 — смесь 1,2-динеопентаноилгидразина и Cu(II);  $\text{pH}_{\text{равн}} 10.5$ .
- в:* 1 — Ni(II),  $c = 8.0 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 2 — 1-неопентаноил-2-бензоилгидразин,  $c = 1.6 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 3 — смесь 1-неопентаноил-2-бензоилгидразина и Ni(II);  $\text{pH}_{\text{равн}} 11.2$ .
- г:* 1 — Cu(II),  $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 2 — 1-неопентаноил-2-метансульфонилгидразин,  $c = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ; 3 — смесь 1-неопентаноил-2-метансульфонилгидразина и Cu(II);  $\text{pH}_{\text{равн}} 10.0$ .

санной в работе [3, с. 114–119], но без учета ионных состояний металлов над осадком по формулам (3) [для комплексов реагентов (II), (III)] и (4) [для (IV)]:

$$\text{ПР}_{\text{CuL}} = \left( \frac{K_{a1}K_{a2} \left( c_{\text{H}_2\text{L}} - c_{\text{Cu}^{2+}} \frac{S_i}{100} \right)}{[\text{H}^+]^2} \right) [\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}} \quad (3)$$

$$\text{ПР}_{[\text{Cu}(\text{HL})_2]} = \left( \frac{K_{a1} \left( c_{\text{H}_2\text{L}} - 2c_{\text{Cu}^{2+}} \frac{S_i}{100} \right)}{[\text{H}^+]^2} \right)^2 [\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}} \quad (4)$$

где  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  — константы диссоциации лигандов  $\text{H}_2\text{L}$  по I и II ступеням;  $c_{\text{Cu}^{2+}}$  и  $c_{\text{H}_2\text{L}}$  — концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  и добавленного лиганда соответственно (моль  $\cdot$  л $^{-1}$ );  $S_i$  — степень осаждения  $\text{Cu}^{2+}$  (%);  $[\text{H}^+]$  — равновесная концентрация  $\text{H}^+$  (моль  $\cdot$  л $^{-1}$ );  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}}$  — равновесная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  над осадком, определенная экспериментально (моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ).

Найденные значения ПР подтверждают, что комплексные соединения — труднорастворимые осадки (табл. 5), что может быть основанием для рекомендации использования реагентов (II)–(IV) для ионной флотации Cu(II).

**Таблица 3**  
Условные константы устойчивости ( $\beta$ ) и нестойкости ( $K$ ) комплексов состава  $[M(II)]:[реагент] = 1:2$  в аммиачных растворах

Реагент	Cu		Co		Ni				
	условия: $\lambda$ , нм; $c_{исх}$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\beta$	$K$	условия: $\lambda$ , нм; $c_{исх}$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\beta$	$K$			
	$\lambda$ , нм; $c_{исх}$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\beta$	$K$	$\lambda$ , нм; $c_{исх}$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\beta$	$K$			
Гидразид неопентановой кислоты	223 4.0·10 <sup>-4</sup>	2.58·10 <sup>13</sup>	3.88·10 <sup>-14</sup>	233 4.0·10 <sup>-4</sup>	1.40·10 <sup>13</sup>	7.14·10 <sup>-14</sup>	260 1.6·10 <sup>-3</sup>	2.61·10 <sup>12</sup>	3.83·10 <sup>-13</sup>
1,2-Динеоптаноил-гидразин	—	—	—	213 1.0·10 <sup>-4</sup>	9.44·10 <sup>16</sup>	1.06·10 <sup>-17</sup>	285 8·10 <sup>-4</sup>	1.23·10 <sup>17</sup>	8.13·10 <sup>-18</sup>
1-Неоптаноил-2-бензоилгидразин	—	—	—	208 2.0·10 <sup>-4</sup>	7.91·10 <sup>17</sup>	1.26·10 <sup>-18</sup>	282 5·10 <sup>-4</sup>	2.43·10 <sup>18</sup>	4.11·10 <sup>-19</sup>
1-Неоптаноил-2-( <i>n</i> -толуолсульфонил)гидразин	—	—	—	221 2.0·10 <sup>-4</sup>	1.88·10 <sup>19</sup>	5.32·10 <sup>-20</sup>	214 5·10 <sup>-4</sup>	2.45·10 <sup>19</sup>	4.08·10 <sup>-20</sup>
1-Неоптаноил-2-метансульфонилгидразин	252 4.0·10 <sup>-4</sup>	8.52·10 <sup>18</sup>	1.17·10 <sup>-19</sup>	230 2.0·10 <sup>-4</sup>	9.14·10 <sup>17</sup>	1.09·10 <sup>-18</sup>	217 5·10 <sup>-4</sup>	2.47·10 <sup>17</sup>	4.05·10 <sup>-18</sup>

**Таблица 4**  
Характеристики комплексных соединений  $Cu^{2+}$  с производными гидразида неопентановой кислоты ( $H_2L$ )

Комплексное соединение	Элементный состав найдено/вычислено, %				Частота валентных колебаний $\nu$ , см <sup>-1</sup>		
	C	N	H	S	реагент	комплекс	
Cu-1,2-динеоптаноил-гидразин CuL темно-красный M = 261.5 а. е. м.	46.48/45.89	10.96/10.71	7.02/6.88	—	23.72/24.28	3277, 3121 (NH); 1680, 1656 расщ. (2 C=O); 1515 (Амид-II), 1227 (Амид-III)	1559 (C=N) 1218 (C—O) 431 (Cu—L)
Cu-1-неоптаноил-2-бензоилгидразин CuL крас-но-коричневый M = 281.5 а. е. м.	52.04/51.15	9.79/9.95	5.10/4.97	—	22.07/22.56	3260ш (NH); 3012–3062 (Ar—H); 1682, 1657 (2 C=O); 1528 (Амид-II), 1228 (Амид-III)	1538 (C=N) 1222 (C—O) 442 (Cu—L)
Cu-1-неоптаноил-2-( <i>n</i> -толуолсульфонил)гидразин [Cu(HL) <sub>2</sub> ] зеленый M = 601.5 а. е. м.	48.65/47.88	9.05/9.31	6.10/5.65	11.37/10.64	9.97/10.56	3346 (NHCO), 3164 (NHCO <sub>2</sub> ); 1675 (C=O); 1333, 1167 (SO <sub>2</sub> )	3360 (NHCO), 1543 (C=O); 1324, 1167 (SO <sub>2</sub> ); 721–741 (Cu—L)

Примечание. L<sup>2-</sup> — диссоциированные по 1 и по 2 ступеням формы 1,2-динеоптаноилгидразина и 1-неоптаноил-2-бензоилгидразина; HL<sup>-</sup> — диссоциированная по 1 ступени форма 1-неоптаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразина.

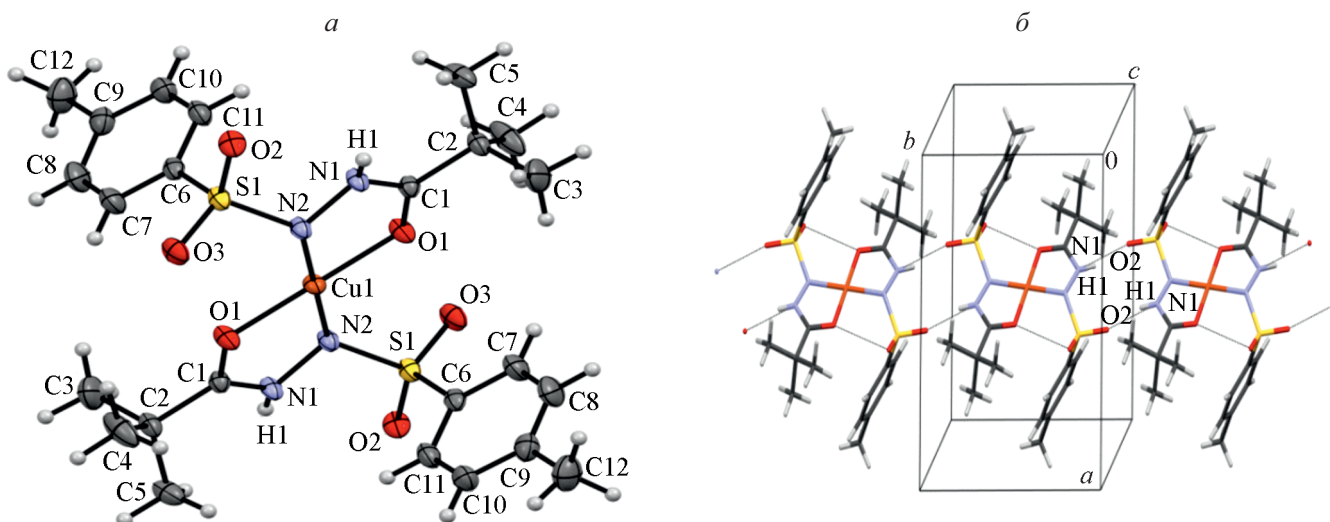


Рис. 3. Молекулярная (а) и кристаллическая структура (б) комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  с 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)-гидразином по данным рентгеноструктурного анализа.

Гидразид неопентановой кислоты (табл. 6) в процессе флотации сульфидной медно-никелевой руды в условиях базового опыта проявляет себя как менее сильный собиратель по сравнению с используемым на обогатительных фабриках бутиловым ксантогенатом калия. Сочетание гидразида с ксантогенатом незначительно увеличивает извлечение Cu и Co, однако качество пенных продуктов при этом ухудшается. Лучшие результаты достигнуты со смесью гидразида неопентановой кислоты и бутилового ксантогената калия, синтезированного по инновационной технологии NAX TECHNOLOGY с содержанием основного вещества 58.5%. При расходе бутилового аэрофлота натрия вдвое меньшем, чем в базовом опыте, извле-

чение никеля в коллективный концентрат повышается на 2.48%, кобальта — на 3.43%. При этом потери меди с хвостами соответствуют потерям в базовом опыте, никеля и кобальта — снижаются; качество концентрата сопоставимо (Cu, Co) или несколько выше (Ni), чем в базовом опыте.

На примере сульфидной медной руды показано, что применение в качестве собирателей реагентов (IV) и (V) позволило увеличить степень извлечения меди на 8.85 и 3.18% и повысить содержание металла в концентрате на 0.76 и 1.58% соответственно (табл. 7) при равных расходах по сравнению с базовым опытом.

Таблица 5

Характеристики растворимости комплексных соединений  $\text{Cu}^{2+}$  с производными гидразида неопентановой кислоты ( $\text{H}_2\text{L}$ )

Комплексное соединение	$[\text{H}^+]$	$S_i$ , %	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}}$ , моль·л <sup>-1</sup>	$[\text{L}^{2-}]$ , $[\text{HL}^-]$ , моль·л <sup>-1</sup>	$-\lg \text{PP}$
Cu-1,2-динеопентаноилгидразин CuL	$3.31 \cdot 10^{-10}$	99.98	$2.00 \cdot 10^{-7}$	$6.29 \cdot 10^{-9}$	14.90
Cu-1-неопентаноил-2-бензоилгидразин CuL	$3.16 \cdot 10^{-10}$	99.95	$5.00 \cdot 10^{-7}$	$1.00 \cdot 10^{-6}$	12.30
Cu-1-неопентаноил-2-( <i>n</i> -толуолсульфонил)гидразин $[\text{Cu}(\text{HL})_2]$	$1.00 \cdot 10^{-8}$	99.90	$1.00 \cdot 10^{-6}$	$1.48 \cdot 10^{-6}$	17.66

Примечание. PP — произведение растворимости комплексных соединений;  $\text{L}^{2-}$  — диссоциированные по 1 и по 2 ступеням формы 1,2-динеопентаноилгидразида и 1-неопентаноил-2-бензоилгидразида;  $\text{HL}^-$  — диссоциированная по 1 ступени форма 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразида;  $S_i$  — степень осаждения  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $[\text{H}^+]$  — равновесная концентрация  $\text{H}^+$ ;  $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{равн}}^{\text{ос}}$  — равновесная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  над осадком;  $[\text{L}^{2-}]$ ,  $[\text{HL}^-]$  — равновесные концентрации ионов  $\text{L}^{2-}$  и  $\text{HL}^-$  соответственно.

Таблица 6

Результаты коллективной флотации медно-никелевой руды в черновой концентрат с собирателями бутиловым ксантогенатом калия и гидразидом неопентановой кислоты

Условия флотации	Продукт флотации	Выход, %	Ni		Cu		Co	
			среднее содержание, %	степень извлечения, %	среднее содержание, %	степень извлечения, %	среднее содержание, %	степень извлечения, %
БКК базовый опыт	Основная	31.4	1.23	72.46	0.499	84.18	0.055	66.61
	Контрольная	22.5	0.36	14.98	0.072	8.75	0.019	16.27
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>53.9</b>	<b>0.87</b>	<b>87.44</b>	<b>0.32</b>	<b>92.93</b>	<b>0.040</b>	<b>82.88</b>
	Камерный продукт	46.0	0.15	12.56	0.029	7.07	0.010	17.12
	Итого	100	0.53	100	0.19	100	0.026	100
Гидразид неопентановой кислоты	Основная	27.3	1.35	74.56	0.492	83.97	0.053	73.76
	Контрольная	23.5	0.25	11.72	0.052	7.60	0.009	10.71
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>50.8</b>	<b>0.84</b>	<b>86.28</b>	<b>0.288</b>	<b>91.58</b>	<b>0.032</b>	<b>84.47</b>
	Камерный продукт	49.2	0.14	13.72	0.027	8.42	0.006	15.53
	Итого	100	0.49	100	0.16	100	0.019	100
БКК-гидразид неопентановой кислоты = 1:1	Основная	33.2	1.12	77.99	0.412	87.95	0.045	78.46
	Контрольная	21.3	0.22	9.82	0.044	5.98	0.008	9.03
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>54.5</b>	<b>0.77</b>	<b>87.81</b>	<b>0.268</b>	<b>93.92</b>	<b>0.031</b>	<b>87.49</b>
	Камерный продукт	45.5	0.13	12.19	0.021	6.08	0.05	12.51
	Итого	100	0.49	100	0.16	100	0.019	100
БКК <sup>NT</sup> -гидразид неопентановой кислоты = 1:1 без применения Af	Основная	30.0	1.22	69.18	0.502	81.67	0.053	65.69
	Контрольная	32.4	0.32	19.34	0.063	11.08	0.015	19.95
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>62.4</b>	<b>0.75</b>	<b>88.52</b>	<b>0.274</b>	<b>92.75</b>	<b>0.033</b>	<b>85.64</b>
	Камерный продукт	37.6	0.16	11.48	0.036	7.25	0.009	14.36
	Итого	100	0.53	100	0.18	100	0.024	100
БКК <sup>NT</sup> -гидразид неопентановой кислоты = 1:1, концентрация, г·т <sup>-1</sup> : Af — 30 (о. ф.), 18 (к. ф.)	Основная	32.2	1.38	80.20	0.487	86.49	0.060	74.57
	Контрольная	22.8	0.24	9.71	0.052	6.51	0.013	11.75
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>55.0</b>	<b>0.90</b>	<b>89.92</b>	<b>0.306</b>	<b>93.00</b>	<b>0.041</b>	<b>86.31</b>
	Камерный продукт	45.0	0.12	10.08	0.028	7.00	0.008	13.69
	Итого	100	0.55	100	0.18	100	0.026	100

Примечание. БКК — бутиловый ксантогенат калия (АО «Волжский Оргсинтез»); БКК<sup>NT</sup> — бутиловый ксантогенат калия (ООО «НАКС Технолджи-Ск»); Af — бутиловый аэрофлот натрия;  $\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$  — суммарное значение показателей основной и контрольной флотации. Расход реагентов, г·т<sup>-1</sup>: основная флотация (о. ф.) — БКК — 100, Af — 60, CuSO<sub>4</sub> — 15; контрольная флотация (к. ф.) — БКК — 35, Af — 35, CuSO<sub>4</sub> — 15.

Таблица 7

Результаты флотации медной руды с собирателями бутилксаногенатом калия, 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразином и 1-неопентаноил-2-метансульфонилгидразином

Условия флотации	Продукт флотации	Выход, %	Cu	
			среднее содержание, %	степень извлечения, %
БКК базовый опыт	Основная	9.91	2.280	70.10
	Контрольная	5.33	0.827	13.66
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>15.23</b>	<b>1.77</b>	<b>83.76</b>
	Камерный продукт	84.77	0.062	16.24
	Итого	100	0.32	100
1-Неопентаноил-2-( <i>n</i> -толуол-сульфонил)гидразин	Основная	7.84	3.75	87.24
	Контрольная	4.50	0.40	5.37
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>12.34</b>	<b>2.53</b>	<b>92.61</b>
	Камерный продукт	87.66	0.028	7.39
	Итого	100	0.34	100
1-Неопентаноил-2-метан-сульфонилгидразин	Основная	5.64	4.60	76.67
	Контрольная	3.14	1.11	10.26
	$\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$	<b>8.78</b>	<b>3.35</b>	<b>86.94</b>
	Камерный продукт	91.22	0.049	13.06
	Итого	100	0.34	100

Примечание. БКК — бутиловый ксантогенат калия; Af — бутиловый аэрофлот натрия;  $\Sigma(\text{осн.} + \text{контр.})$  — суммарное значение показателей основной и контрольной флотации. Расход реагентов, г·г<sup>-1</sup>: основная флотация — БКК — 25.2, Af — 10.8; контрольная флотация — БКК — 11.2 Af — 10.8.

### Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения производных гидразида неопентановой кислоты в качестве собирателей для флотации цветных металлов. Введение короткого разветвленного радикала в структуру гидразидов увеличивает растворимость соединений в воде и водных растворах кислот и щелочей по сравнению с неразветвленными гомологами, а также придает им умеренную гидролитическую устойчивость. Низкие значения констант нестойкости свидетельствуют об образовании в растворах прочных комплексных соединений реагентов с Cu(II), Ni(II) и Co(II), благодаря чему следует ожидать формирование прочных соединений и при закреплении лигандов на поверхности минералов металлов и, как следствие, эффективность ее гидрофобизации, что подтверждается результатами флотационных опытов (увеличение степени извлечения и содержания металлов в концентрате). Лучшие флотационные свойства проявляют ацилсульфонилгидразины — 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразин и 1-неопентаноил-2-метансульфонилгидразин, причем наличие ароматического радикала в

составе реагента 1-неопентаноил-2-(*n*-толуолсульфонил)гидразина повышает его активность в отношении сульфидов меди.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 20-69-46066) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

Л. Г. Чеканова и Ю. Б. Ельчищева провели исследование физико-химических и комплексообразующих свойств реагентов; П. Т. Павлов и А. В. Харитоновна синтезировали образцы реагентов; С. А. Заболотных и Г. В. Чернова исследовали флотационные свойства реагентов.

### Информация об авторах

Чеканова Лариса Геннадьевна, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1792-6945>

Ельчищева Юлия Борисовна, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9182-9508>

Харитоновна Анастасия Владимировна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4791-5799>

Павлов Петр Тимофеевич, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1029-8790>

Заболотных Светлана Александровна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8307-0386>

Чернова Галина Викторовна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1766-5696>

### Список литературы

- [1] Коган В. А., Зеленцов В. В., Гэрбэлэу Н. В., Луков В. В. Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими производными гидразида // ЖНХ. 1986. Т. 31. № 11. С. 2831–2843.
- [2] Liu D., Chen Z., Qin S., Huang W., Jiang L., Liang F. Synthesis, characterization, and properties of four metal complexes with multidentate N-acyl-salicylhydrazide ligands // J. Inorg. Gen. Chem. 2011. V. 637. N 10. P. 1401–1408. <https://doi.org/10.1002/zaac.201100092>
- [3] Радушев А. В., Чеканова Л. Г., Гусев В. Ю. Гидразиды и 1,2-диацилгидразида. Получение, свойства, применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2010. С. 64–68, 22–23, 93–94, 104–119.
- [4] Sharifan M., Wan Yunus W. M. Z., Haron M. J., Rahman M. Z. A. Extraction and separation of molybdenum (VI) from acidic media by hydrazides of fatty acids // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2008. V. 83. P. 1565–1569. <https://doi.org/10.1002/jctb.1971>
- [5] Тимошенко Л. И., Чеканова Л. Г., Маркосян С. М., Байгачева Е. В. Реагенты класса гидразидов для флотационного обогащения вкрапленных медно-никелевых руд // Хим. технология. 2014. № 8. С. 488–492.
- [6] Тетерина Н. Н., Радушев А. В., Адеев С. М., Гусев В. Ю. Гидразиды карбоновых кислот как собиратели при флотации сильвина из калийных руд // ЖПХ. 1995. Т. 68. № 1. С. 3–8.
- [7] Пат. РФ 2422437 (опубл. 2011). Способ извлечения ионов меди(II) из аммиачных сред с использованием бета-*n*-оксиэтилгидразидов алифатических карбоновых кислот.
- [8] Radushev A. V., Batueva T. D., Kataev A. V. Versatic functional tert-carboxylic acids as metal extractive agents // Separ. Sci. Technol. 2015. V. 50. N 4. P. 512–519. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.968258>
- [9] Овербергер Ч. Дж., Ансели Ж.-П., Ломбардино Дж. Г. Органические соединения со связями азот–азот. Л.: Химия, 1970, С. 128.
- [10] Пашкина Д. А., Гусев В. Ю., Радушев А. В. Комплексообразование меди(II) с 2',2'-диалкил-пара-третбутилбензогидразидами // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 4. С. 552–556. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14040138> [Pashkina D. A., Gusev V. Yu., Radushev A. V. Complexation of copper (II) with 2',2'-dialkyl-para-tert-butylbenzohydrazides // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. N 4. P. 394–398. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040135>].
- [11] Рябой В. И. О поверхностных реакциях флотореагентов с минералами на основе их донорно-акцепторного взаимодействия // Обогащение руд. 2008. № 6. С. 24–30.
- [12] Li B., Bemish R. J., Bill D. R., Brenek S., Buzon R. A., Chiu C. K.-F., Newell L. Preparation of pivaloyl hydrazide in water // Org. Synth. 2005. V. 81. P. 254–261. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.081.0254>
- [13] Черных В. П., Макурина В. И. Реакционная способность замещенных амидов и гидразидов ароматических сульфокислот // Реакцион. способность орг. соединений. 1977. Т. XIV. № 1 (49). С. 106–115.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕСМЕСИМОСТИ РАСПЛАВОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, $P_2O_5$ И $Nb_2O_5$ МЕЖДУ НИМИ В СИСТЕМЕ МОНАЦИТ– $SiO_2$ – $NaF$ – $Nb_2O_5$

© Л. М. Делицын

Объединенный институт высоких температур РАН,  
127412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2  
E-mail: delitzin@ihed.ras.ru

Поступила в Редакцию 25 июня 2019 г.  
После доработки 24 февраля 2021 г.  
Принята к публикации 24 февраля 2021 г.

*Исследование проведено с целью разработки технологии ликвационной плавки редкоземельно-редкометаллических охристых руд месторождений коры выветривания карбонатитов. Изучено формирование двух несмешивающихся расплавов — силикатного и фосфатно-солевого в системе монацит– $SiO_2$ – $NaF$ – $Nb_2O_5$ . Область ликвации расплавов на изотерме  $1200^\circ C$  занимает 50% площади диаграммы, при  $1100^\circ C$  — 39.0%, при  $1000^\circ C$  — 20.0%, при  $900^\circ C$  — <5%. Силикатный расплав легко закаливается в стекло, содержащее мелкие капли — шарики фосфатно-солевого расплава. Фосфатно-солевой расплав всегда находится в кристаллическом состоянии. В фосфатно-солевом расплаве и фосфатно-солевых шариках находятся двойные фосфаты, фторидофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) и натрия. Силикатный расплав является концентратом  $Nb_2O_5$ . Оксиды РЗЭ,  $Nb_2O_5$  и другие компоненты контрастно распределяются между двумя сосуществующими расплавами. Из фосфатно-солевого расплава получены оксалатный и гидроксидный концентраты редкоземельных элементов, из силикатного расплава — ниобиевый промпродукт, содержащий  $\leq 0.50\%$   $P_2O_5$ .*

Ключевые слова: ликвация расплавов; силикатный расплав; фосфатно-солевой расплав; распределение компонентов; редкоземельные элементы; ниобий

DOI: 10.31857/S004446182104006X

Потребление редкоземельных металлов (РЗЭ) и ниобия, которые используются в высокотехнологичных отраслях промышленности (радиотехника, робототехника, машиностроение, нефтехимия, металлургия, атомная, военная техника и др.), постоянно растет. В Российской Федерации основное количество РЗЭ и ниобия (>95%) закупается за рубежом, в то время как на территории РФ находится уникальное Томторское РЗЭ-ниобиевое месторождение, расположенное в северо-западной части Якутии [1]. По содержанию РЗЭ и ниобия оно не имеет мировых аналогов, что и определяет актуальность разработки технологий освоения подобных месторождений.

Руды Томторского массива представляют собой тонкозернистое сырье с большим количеством шламов (50–60%), в которых размер частиц составляет <30–50 мкм. Такое количество шламов делает невозможным использовать традиционные методы обога-

щения (флотация, магнитная сепарация и т. п.) для получения концентратов РЗЭ (30–40%), пригодных для извлечения РЗЭ и Nb [2]. Для получения кондиционного концентрата из руды Томторского массива необходимо вводить дополнительную операцию обесшламливания, в результате которой теряется до 30% РЗЭ и возрастает стоимость конечной продукции. В настоящее время для вскрытия концентратов РЗЭ используют щелочной или серноокислотный методы с последующим извлечением РЗЭ из полученных растворов экстракцией трибутилфосфатом или методом дробной кристаллизацией [3–5]. Авторы [6, 7], сторонники использования щелочного и серноокислотного методов, считают, что томторская руда пригодна для производства солей РЗЭ и феррониобия. Однако кеки, получаемые после щелочного или кислотного вскрытия, отличаются повышенным содержанием  $P_2O_5$ , что не позволяет получать из них феррониобий



требуемого качества, поскольку минералы-носители ниобия (пирохлор, рутил) находятся в тесном взаимном прорастании с монацитом, крандаллитом и другими фосфатными минералами. В работе [6] показано, что после обработки NaOH ( $c_{\text{NaOH}} = 350 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) при  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4 \text{ ч}$  бедных пирохлор-монацит-крандаллитовых руд Томтора, содержащих  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.21–1.27,  $\text{TiO}_2$  3.41–8.57,  $\text{P}_2\text{O}_5$  2.25–21.57,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.72–12.29,  $\Sigma \text{PЗЭ}$  0.29–8.73 мас%, а затем  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10.0%) содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{PЗЭ}$  в нерастворимом остатке составило соответственно 1.38–4.09, 3.39–3.72, 14.13–14.54, 0.72–1.06 мас%. В работе [7] приведены данные, согласно которым после автоклавного щелочного вскрытия алюмофосфатной ( $\Sigma \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 25.97\%$ ,  $\Sigma \text{PЗЭ} + \text{Y}_2\text{O}_3 = 16.33\%$ ) пирохлор-монацит-крандаллитовой руды Томтора был получен черновой пирохлоровый концентрат, содержащий  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  36.2–36.4,  $\text{TiO}_2$  15.4–15.9,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  8.0–8.5, оксиды  $\text{PЗЭ}$  1.8–2.0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.32–0.34,  $\text{P}_2\text{O}_5$  3.2–3.66 мас%. Переработка такого рода кеков, содержащих 3.0–4.0 мас%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , на феррониобий невозможна, поскольку они не отвечают требованиям к рудным концентратам, которые должны содержать не более (мас%):  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0.007; S — 0.005; C — 0.005,  $\text{SiO}_2$  — 0.32;  $\text{TiO}_2$  — 0.35 — на 1%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . При производстве феррониобия значительные сложности представляет высокое содержание  $\text{TiO}_2$  в черновом концентрате.

На месторождении Араша (Бразилия) из руд коры выветривания за счет обогащения и термохимических методов получают обесфосфоренный пирохлоровый концентрат с содержанием 59.0–65.0 мас%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , который направляют на производство феррониобия алюмотермическим методом [8]. Однако данная технология является многостадийной и энергозатратной.

В опубликованной научной и технической литературе нами не была обнаружена информация о получении кондиционного феррониобия из руды Томторского месторождения. Приведенные литературные данные лишь подчеркивают сложность получения помимо редких земель кондиционного феррониобия и вызывают необходимость поиска иных методов переработки сырья.

Одним из перспективных направлений переработки Томторских руд является метод ликвационной плавки, для которого важным является изучение распределения компонентов между сосуществующими расплавами.

Цель работы — изучение закономерности распределения соединений  $\text{PЗЭ}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  между несмесимыми расплавами в системе монацит– $\text{SiO}_2$ – $\text{NaF}$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в зависимости от параметров ликвации

(температура плавки, соотношение компонентов в шихте), результаты которого могут быть применены в разработке технологии переработки руд Томторского месторождения.

### Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов были использованы синтезированный монацит и химические реактивы:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ч.д.а., ООО «Воскресенский завод фосфорных кислот»), карбонаты редкоземельных металлов влажные  $[\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3]$  (ТУ 1767-009-00545484–2000, лот № 790, ОАО «Соликамский магниевый завод»),  $\text{HNO}_3$  (ТУ РБ 500036524.109–2004, ООО «Воскресенский завод фосфорных кислот»),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (х.ч., ГОСТ 4204–77, ООО «Воскресенский завод фосфорных кислот»),  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (ООО «РУСХИМ», 99.78%, вес 1 кг, партия L/18, 12.2018),  $\text{HCl}$  (техническая, 35%, ГОСТ 857–95, ООО «Воскресенский завод фосфорных кислот»), кварцевый концентрат (содержание кварца 99.8%, АО «Кыштымский ГОК»),  $\text{NaF}$  (ч.д.а., ООО «Группа компаний Химпром»),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ос.ч., ЗАО «Красный химик»),  $\text{NaOH}$  (ч.д.а., АО «Каустик»),  $\text{NaHCO}_3$  (ч.д.а., ОАО «Сода»),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ч.д.а., 25%, АО «Новомосковский азот»).

Монацит синтезировали из концентрата карбонатов редкоземельных элементов и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по следующей методике: 100 г высушенного концентрата карбонатов перемешивали с 250 мл дистиллированной воды в верхнеприводной мешалке Stegler MB-6 в течение 30 мин до образования однородной пульпы. К полученной пульпе добавляли 240 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (17.0%) и перемешивали полученную смесь в течение 2 ч в механической мешалке ( $500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой ( $90$ – $95^\circ\text{C}$ ) до полного исчезновения в промывных водах  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Осадок высушивали при температуре  $120^\circ\text{C}$  6 ч и затем прокаливали в течение 5 ч при температуре  $650^\circ\text{C}$ . По данным рентгенофазового анализа осадок представляет собой монацит моноклинной сингонии с параметрами решетки:  $a = 6.785 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.0162 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.467 \text{ \AA}$ ,  $V = 299.48 \text{ \AA}^3$ .

Переработку охристых руд коры выветривания проводили методом ликвационной плавки. Шихту готовили смешением руды (30.0–60.0%), кварца (15.0–25.0%),  $\text{NaF}$  (18.0–22.0%) и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (5.0–6.0%).  $\text{NaF}$  добавляли для снижения температуры плавления шихты и расслоения расплава на две несмешивающиеся жидкие фазы, разделенные плоской границей фазового раздела: силикатную и фосфатно-солевою.  $\text{NaF}$  значительно снижает температуру

плавления всех тугоплавких компонентов системы, что объясняется протеканием промежуточных химических реакций между монацитом и NaF, кремнеземом и NaF, пироксеном и NaF и т. п. В процессе плавления происходит образование низкотемпературных силикатно-солевых эвтектик при 700–760°C (рис. 1, а).

Шихту растирали в яшмовой ступе до классов  $\leq 74$  мкм. Плавку шихты (5–50 г) проводили в камерной печи при температуре 700–1300°C, в течение 1 ч на воздухе, с открытой поверхностью расплава в корундовых тиглях. По окончании экспериментов продукты плавления закаливали на стальной холодной плите. Потеря массы в опытах составляла 1.2–2.5 мас% при температуре до 1200°C, при температуре выше 1200°C потеря массы увеличивается до 3.0–4.0 мас%, что недопустимо, поскольку приводит к нарушению состава расплавов. Продукты плавления исследовали петрографическим методом в прозрачных и полированных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5 (JEOL) и рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-2,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, идентификация фаз проводилась на основе базы данных Pcpdfwin-ICPDS.

Фильтрат, полученный после обработки фосфатно-солевого расплава  $\text{HNO}_3$  (10%) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (13.0%), обрабатывали  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (11.1%) при температуре 90°C в течение 2 ч. После 12-часового отстаивания пульпу фильтровали на нутч-филт্রে, сушили при 120°C до постоянной массы и затем прокаливали при 650°C в течение 2 ч. Полученный концентрат содержал 65.95% оксалатов РЗЭ. Для доизвлечения РЗЭ фильтрат нейтрализовали 4.5%-ным аммиачным раствором при pH 8.8–9.0 с получением пульпы гидроксидов РЗЭ. После фильтрации, сушки и прокаливания осадка при 650°C был получен концентрат гидроксидов, содержащий 9.04% РЗЭ и примеси оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ . Для повышения содержания РЗЭ в концентрате оксалатов и гидроксидов и удаления из них примесей концентраты подверглись перекристаллизации [4].

Из силикатного расплава удаляли фосфатно-солевые шарики 10.0%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим разложением силикатного остатка раствором NaOH (15.0–20.0%). Кек выщелачивали раствором NaOH (15.0–20.0%) и после промывки дистиллированной водой слабым раствором HCl (5.0%). Нерастворимый остаток спекали с  $\text{NaHCO}_3$  (1:1)

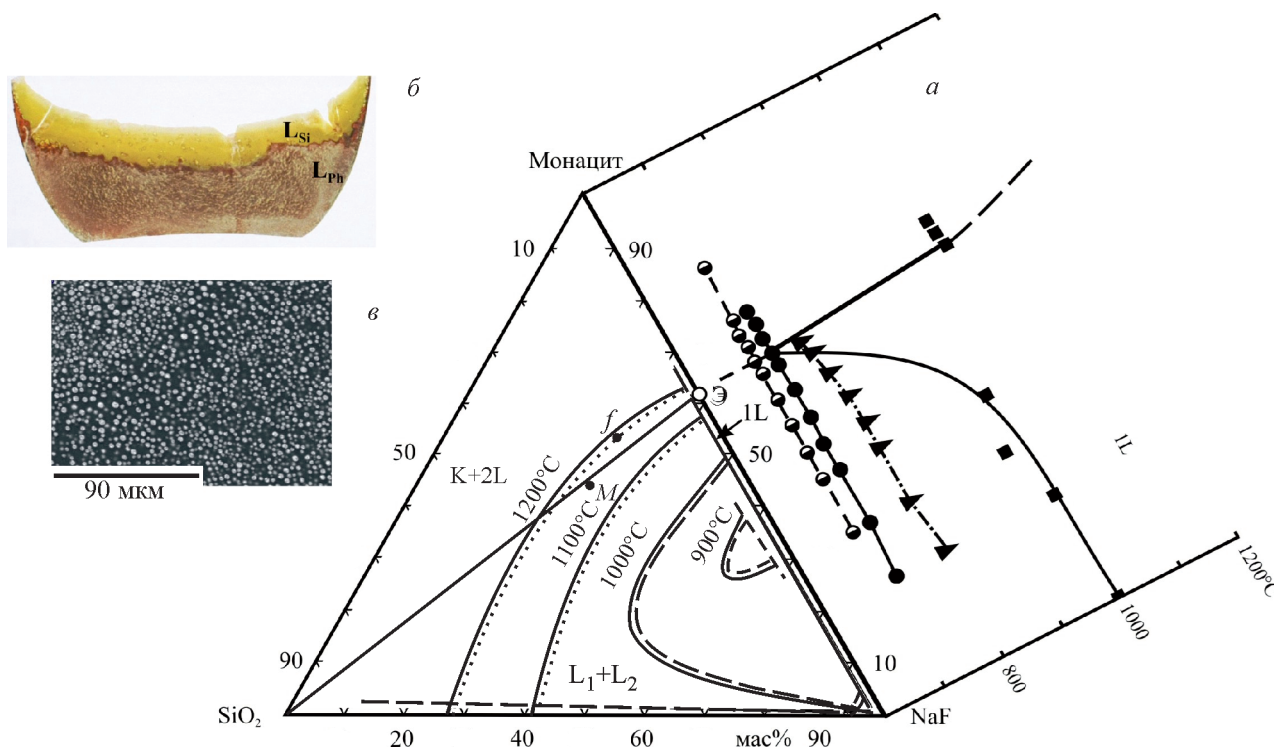


Рис. 1. Положение области несмешивающихся расплавов на диаграмме системы монацит– $\text{SiO}_2$ –NaF на изотермах 1200, 1100, 1000 и 900°C: 1L — один расплав, L1 + L2 — два несмешивающихся расплава, K + 2L — кристаллические фазы и два несмешивающихся расплава (а); образец с ликвацией расплавов: верхний слой — силикатный расплав  $L_{\text{Si}}$ , нижний слой — фосфатно-солевой расплав (б); микроструктура закаленного силикатного расплава ( $L_{\text{Si}}$ ), насыщенного мелкими каплями (d 1–3 мкм) фосфатно-солевого расплава ( $L_{\text{Ph}}$ ) (в).

при 900°C в течение 2 ч, охлаждали и измельчали до фракции  $\leq 74$  мкм. Остаточное содержание  $P_2O_5$  выщелачивали дистиллированной водой при 100°C при непрерывном перемешивании в течение 2 ч. В результате был получен ниобиевый промпродукт, содержащий  $\leq 0.5\%$   $P_2O_5$ .

Содержание монацита, двойного фосфата PЗЭ и Na и ниобата PЗЭ в фосфатно-солевых шариках определяли методом планиметрирования.

### Обсуждение результатов

Значения температур плавления шихты, полученные в результате экспериментальных исследований областей ликвации в системе монацит– $SiO_2$ –NaF, нанесены на основание правильной треугольной призмы в виде проекции изотермических сечений. При 1200°C площадь области несмешивающихся расплавов составила 50.0%, при 1100°C — 36.6%, при 1000°C — 20.0%, при 900°C < 5%. Количество NaF, необходимое для образования двух расплавов, увеличивается от 25.0% при 1200°C до 40.0–42.0% при 1100°C, до 50.0% при 1000°C и до 60.0% при 900°C (рис. 1). При температурах ниже 900°C область несмесимости не исследовалась, так как для реализации ликвационной плавки это теряет технологическое значение.

Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии температуры на расширение поля ликвации расплавов, которое происходит в сторону боковой грани монацит– $SiO_2$  при соответствующем снижении расхода NaF. Наиболее вероятно, что в системе монацит– $SiO_2$  в отсутствие NaF область ликвации расплавов будет находиться при температуре 1690–1700°C и составит 85.0–90.0% области жидкофазного состояния.

Верхний слой в случае ликвационной плавки шихты, содержащей (мас%): монацита — 58.0,  $SiO_2$  — 20.0 и NaF — 22.0, — представлен силикатным расплавом (LSi), выход которого 42.0%, и нижний слой — фосфатно-солевым (LPh), выход которого 58.0% (точка  $f$  на рис. 1, *a*). В структуре закаленного силикатного расплава содержатся мелкие ( $d$  1–3 мкм, реже до 10–150 мкм) капли фосфатно-солевого расплава (рис. 1, *в*). Для ликватов точки  $M$  [состав шихты (мас%): 42.78 монацита, 23.76  $SiO_2$ , 28.52 NaF, 4.92  $Nb_2O_5$ ], находящейся правее кривой, отделяющей область несмесимости от поля, где находятся кристаллические и две жидкие фазы, на микронзондовом анализаторе проанализирован состав несмешивающихся расплавов, определена их структура и химический состав фаз, слагающих каждый из расплавов.

Линия  $SiO_2$ –Э разделяет диаграмму монацит– $SiO_2$ –NaF на два участка: выше и ниже линии  $SiO_2$ –Э. Точка Э на боковой грани диаграммы монацит–NaF отвечает эвтектике, содержащей 62.0 мас% монацита + 38.0 мас% фторида натрия при 720°C. Выше линии  $SiO_2$ –Э находится область составов, где первичной фазой кристаллизации фосфатно-солевого расплава является монацит. Нижний участок — область составов, где основными фазами являются двойной фосфат PЗЭ и  $Na^+$ , фторидофосфат PЗЭ и  $Na^+$ . Взаимная растворимость сосуществующих расплавов низкая и составляет ~5.0% (рис. 1). Расплавы значительно различаются по физическим свойствам (плотность, вязкость, степень кристалличности) и химическому составу.

Закаленный силикатный расплав (стекло) содержит значительное количество мелких капель-шариков фосфатно-солевого расплава, диаметр которых и расстояние между ними в среднем составляют ~1–3 мкм. В структуре силикатного расплава также присутствуют участки, где находятся крупные фосфатно-солевые шарики диаметром 20–150 мкм, окруженные зоной расплава, свободной от мелких капель солевого расплава (рис. 2, *a, б*). Вполне вероятно, что во время ликвационной плавки крупные капли солевого расплава поглощали мелкие капельки, и тем самым создавались зоны чистого силикатного расплава. Такая неоднородность расплава связана с малыми размерами шариков, их малой массой и высокой вязкостью силикатного расплава, что не позволяет им слиться с основным фосфатным слоем. Поэтому валовой химический состав силикатного стекла не отвечает составу силикатного расплава, равновесного с фосфатно-солевым расплавом. Подобное распределение капель в матрице позволило определить на микронзондовом анализаторе состав стекла и сопряженных крупных фосфатно-солевых шариков и рассчитать коэффициент распределения ( $K_p$ , мас%) компонентов между ними. Коэффициент распределения  $F^-$  и оксидов PЗЭ составил 0.7 и 1.25 соответственно. Фосфаты PЗЭ и  $F^-$  в основном концентрируются в фосфатно-солевых каплях (табл. 1).

Силикатное стекло было обработано слабым раствором  $H_2SO_4$  (10.0%) при температуре 90–95°C в течение 2 ч при непрерывном перемешивании для определения количества фосфатно-солевых капель. При этом выщелачиваются фосфатно-солевые капли, которые составляют ~15.0% от массы силикатного расплава. Ниобиевая фаза остается в нерастворимом остатке.

Крупные капли фосфатно-солевого расплава ( $d$  120–150 мкм) содержат 36.0% монацита, 12.0% ниобата PЗЭ, 52.0% двойного фосфата PЗЭ и  $Na^+$ ,

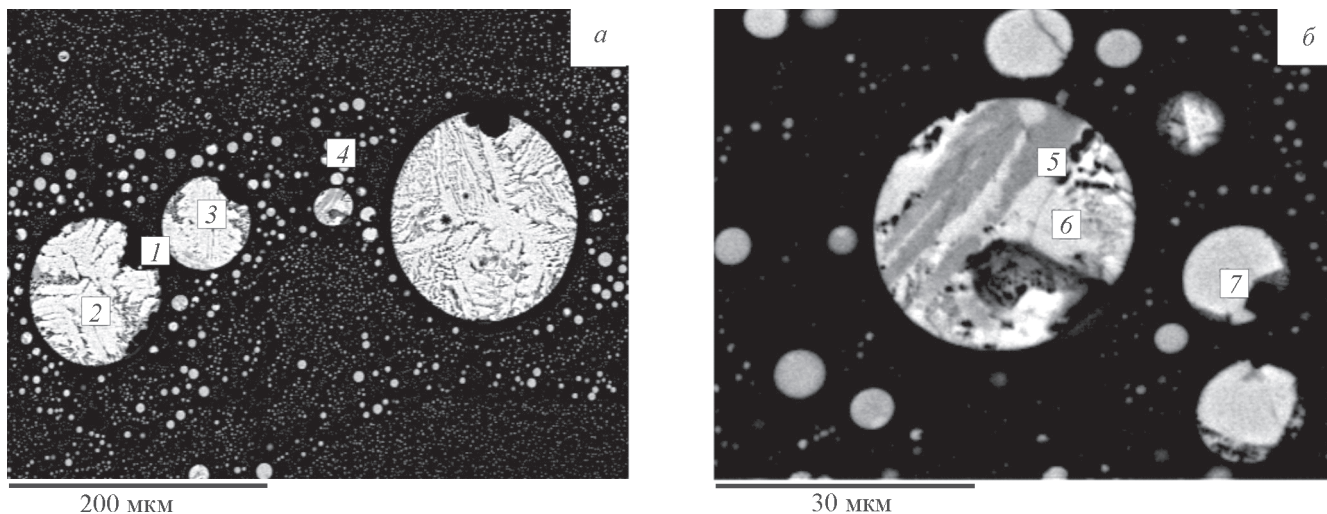


Рис. 2. Структура силикатного расплава: 1 — участок силикатного стекла, чистый от солевых капель; 2, 3 — крупные фосфатно-солевые капли; 4 — мелкие фосфатно-солевые капли в силикатной матрице (а); раскристаллизованная фосфатно-солевая капля: 5 — двойная соль фосфатов РЗЭ и Na; 6 — фторидофосфат РЗЭ и Na<sup>+</sup>, 7 — фторидофосфат РЗЭ и Na<sup>+</sup>; темное поле — силикатный расплав (б).

небольшую примесь (0.5–1.0%) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и мельчайшие капли ( $d < 0.1$  мкм) силикатного расплава, находящиеся внутри фосфатно-солевых шариков (табл. 2). Обнаружение тех или иных фаз зависит от среза шлифа, участка расплава и той точки, которая анализируется на микрозондовом анализаторе (рис. 3, 4).

В фосфатах РЗЭ отсутствует Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в то время как в них сосредоточено основное количество РЗЭ.

Фосфаты РЗЭ характеризуются собственным средним содержанием РЗЭ и отношением Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Силикатный расплав отличается наличием оксида ниобия и низким содержанием оксидов РЗЭ. Ниобиевая фаза характеризуется высоким содержанием оксидов РЗЭ и практически отсутствием P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (табл. 2).

Перечисленные фазы обнаружены в крупных солевых шариках в стекле, насыщенном настолько

Таблица 1

Химический состав силикатного расплава и сопряженных капель фосфатно-солевого расплава

Компонент	Средний состав силикатного расплава (количество проанализированных образцов — 2)	Средний состав крупных капель фосфатно-солевого расплава (количество проанализированных образцов — 8)	Коэффициент распределения компонентов между силикатным и фосфатно-солевыми расплавами $K_p$
	мас%		
F <sup>-</sup>	2.80	4.0	0.7
Na <sup>+</sup>	12.75	7.9	1.6
SiO <sub>2</sub>	66.61	0.44	151.39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.40	—	
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	—	15.66	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.16	5.40	0.96
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02	2.10	0.96
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.88	3.44	1.42
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	0.26	1.92
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.88	0.8	1.10
∑ оксидов РЗЭ	8.28	6.6	1.25
∑ фосфатов РЗЭ	—	60.0	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.42	1.64	

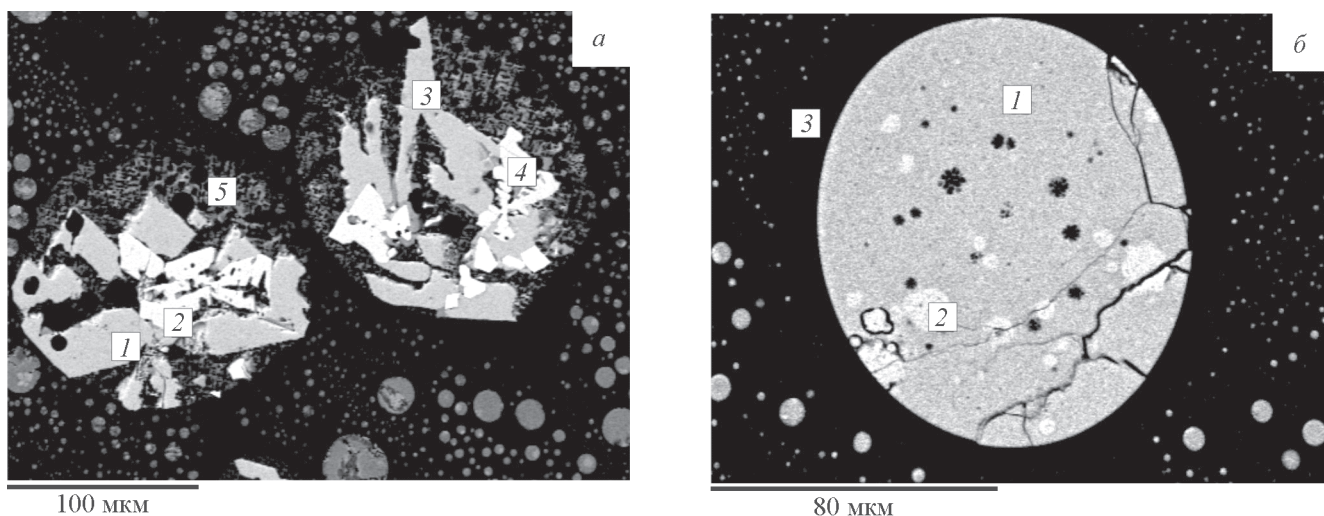


Рис. 3. Структура фосфатно-солевых капель в силикатном расплаве.

*а:* 1, 3 — монацит; 2, 4 — крестообразные кристаллы ниобата редких земель; 5 — двойной фосфат РЗЭ и Na; темное поле — силикатный расплав; *б:* 1, 2 — фторидофосфат РЗЭ и Na в крупных каплях ( $d \sim 120\text{--}150$  мкм) фосфатно-солевого расплава, 3 — чистый участок силикатного стекла.

мелкими каплями фосфатно-солевого расплава, что определить их состав с помощью микрозондового анализатора невозможно. Отметим, что в сечение силикатного расплава (рис. 3, *а*) не попали фторидофосфаты РЗЭ и  $\text{Na}^+$  (рис. 3, *б*; табл. 3).

Основное количество  $\text{РЗЭ}^{3+}$  в состав шариков фосфатно-солевого расплава вносят фосфаты РЗЭ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в балансе распределения компонентов фосфатно-солевого расплава находится только за счет ниобата РЗЭ (табл. 3).

В силикатном расплаве 0.81%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 0.96% оксидов РЗЭ и 9.0% фосфатов РЗЭ приходится на фосфатно-солевые шарики, остальное количество  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

и оксидов РЗЭ приходится на силикатную матрицу (табл. 4).

Фосфатно-солевой расплав обладает иным строением по сравнению с силикатным: он всегда раскристаллизован и содержит фосфаты РЗЭ, мелкие силикатные шарики, примесь  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , а также ниобат РЗЭ (рис. 4, табл. 5). Химический и фазовый состав фосфатов РЗЭ фосфатно-солевых шариков практически не отличается от состава фосфатно-солевого расплава.

Размеры силикатных шариков, их сгустков и образований неправильной формы, которые не слились с основным слоем силикатного расплава,

Таблица 2

Фазовый состав фосфатно-солевых шариков, находящихся в силикатном расплаве, и распределение в них компонентов

Фазовый состав	Выход фазы, %		
	монацит (выход, $\gamma$ — 36.0 мас%)	Двойной фосфат РЗЭ и Na (выход, $\gamma$ — 52.0 мас%)	Ниобат РЗЭ (выход, $\gamma$ — 12.0 мас%)
$\Sigma$ оксидов РЗЭ	—	—	53.75
$\Sigma$ фосфатов РЗЭ	100.0	58.3	—
$\text{P}_2\text{O}_5$	—	—	—
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	—	—	45.0
$\text{F}^-$	—	7.7	—
$\text{Na}^+$	—	14.65	—
$\text{PO}_4^{3-}$	—	18.8	—
$\text{SiO}_2$	—	0.55	1.25

**Таблица 3**  
Химический состав силикатного расплава и состав редкоземельных фаз  
в структуре шариков фосфатно-солевого расплава

Компонент	Силикатный расплав (количество проанализированных образцов – 2), мас%	Фосфатно-солевой расплав, мас%			
		монацит (количество проанализированных образцов — 2)	двойной фосфат РЗЭ и Na (количество проанализированных образцов — 2)	фторидофосфат РЗЭ и Na (количество проанализированных образцов — 7)	ниобиевая фаза, ниобат РЗЭ (количество проанализированных образцов — 2)
F <sup>-</sup>	2.8	—	—	15.4	—
Na <sup>+</sup>	12.75	—	17.2	18.85	—
SiO <sub>2</sub>	66.61	—	—	0.55	1.25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.40	—	—	—	—
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	—	—	23.8	—	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.16	—	—	—	45.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02	—	—	—	11.40
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.88	—	—	—	28.60
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	—	—	—	3.05
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.88	—	—	—	10.70
∑ оксидов РЗЭ	8.28	—	—	—	53.75
∑ фосфатов РЗЭ	—	100.0	59.0	65.2	—
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.42	—	—	—	2.5

могут составлять 0.1–500 мкм. Ниобиевая фаза в фосфатно-солевом расплаве по составу значительно отличается от ниобиевой фазы, присутствующей в фосфатно-солевых шариках, более высоким содержанием Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (62%), пониженным содержанием оксидов РЗЭ (17.0%) и наличием Na<sub>2</sub>O (11.0%). По мольному соотношению Na<sub>2</sub>O:оксиды РЗЭ:Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3:1:4) ниобиевая фаза фосфатно-солевого расплава ближе всего соответствует щелочному редкоземельному пирохлору. Выделенная в качестве отдельного промпродукта ниобиевая фаза представ-

ляет собой сырье для получения ниобиевых соединений.

По мере кристаллизации монацита фосфатно-солевой расплав обогащается F<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup>, и к монациту присоединяются кристаллы двойного фосфата РЗЭ и Na<sup>+</sup> и фторидофосфата РЗЭ и Na<sup>+</sup>. Двойной фосфат РЗЭ и Na<sup>+</sup> и фторидофосфат РЗЭ и Na<sup>+</sup> кристаллизовались после выделения кристаллов монацита в узком интервале температур (рис. 1, а; 4, а–г). Первыми из расплава выделялись кристаллы монацита удлиненной таблитчатой формы (точки 1, рис. 4, а, б),

**Таблица 4**  
Баланс распределения компонентов между силикатным расплавом и фосфатно-солевыми шариками

Фаза	Компоненты, отн%					
	F <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	∑ оксидов РЗЭ	∑ фосфатов РЗЭ	SiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Силикатная матрица (выход, γ — 85.0 мас%)	79.9	—	87.7	—	99.94	99.19
Фосфатно-солевые шарики (выход, γ — 15.0 мас%)	20.1	100.0	12.3	100.0	0.066	0.81
∑	100	100	100	100	100	100

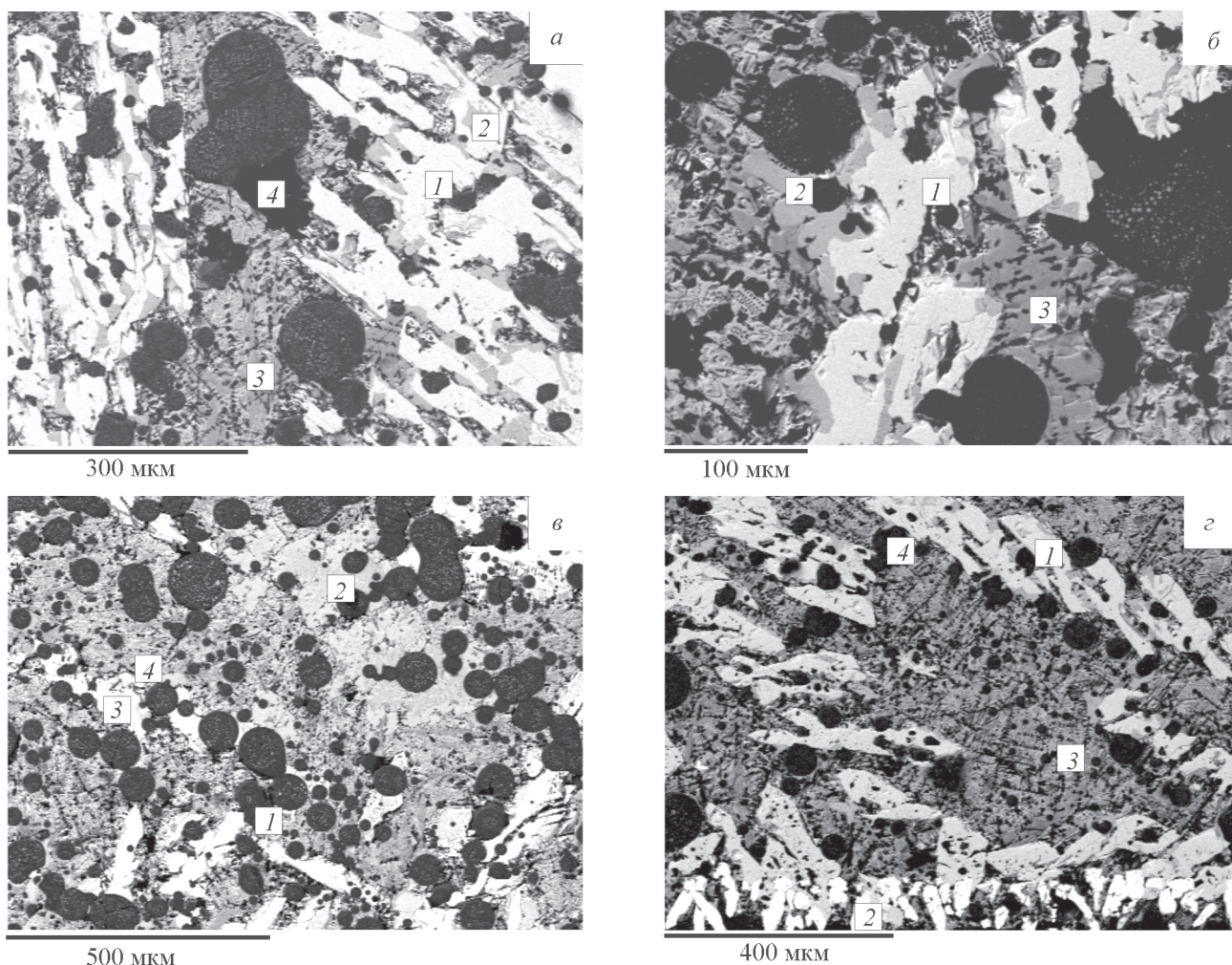


Рис. 4. Кристаллические фазы в фосфатно-солевом расплаве.

*а:* 1 — монацит; 2 — фаза, богатая ниобием; 3 — двойной фосфат РЗЭ и Na; 4 — силикатный шарик; *б:* 1 — монацит; 2 — фаза, богатая ниобием; 3 — двойной фосфат РЗЭ и Na; 4 — силикатный шарик; *в:* 1 — силикатный шарик; 2 — фторидофосфат РЗЭ и Na; 3 — монацит; 4 — двойной фосфат РЗЭ и Na; *г:* 1 — монацит, 2 —  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , 3 — фторидофосфат РЗЭ и Na, 4 — силикатный шарик.

в ассоциации с которыми находится фаза, богатая ниобием, ниобат РЗЭ (точки 2, рис. 4, *а, б*).

Содержание силикатных шариков и ниобиевой фазы в фосфатно-солевом расплаве определяли путем последовательной обработки расплава слабым раствором  $\text{HNO}_3$  (10.0%) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10.0%) при температуре 80–90°C, по 2 ч в каждой, при непрерывном перемешивании. В результате установлено, что 74.0–75.0% компонентов фосфатно-солевого расплава растворяется в слабых растворах минеральных кислот. Нерастворимый остаток, состоящий из силикатных шариков, скоплений и сгустков и ниобата РЗЭ, составил 25.0–26.0%. В фосфатно-солевом расплаве основная часть ниобия находится в составе ниобата РЗЭ, доля которого составляет ~9.0%, и в меньшем количестве — в составе силикатных шариков. Фосфаты РЗЭ находятся в составе фосфатно-солевой

матрицы, часть РЗЭ в виде оксидов находится в составе ниобата РЗЭ (табл. 5).

Поскольку силикатные шарики в структуре фосфатно-солевого расплава составляют 25.0%, а фосфатная матрица — 75.0%, согласно расчету распределения компонентов по фазам основная доля  $\text{F}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{РЗЭ}^{3+}$  в балансе приходится на фосфаты РЗЭ. Кремнезем практически полностью находится в силикатных шариках; 82.3%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — за счет ниобата РЗЭ и 17.7%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  — за счет силикатных шариков (табл. 6).

Распределение РЗЭ (оксиды/фосфаты) и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в силикатном и фосфатно-солевом расплавах свидетельствует о том, что фосфатно-солевой расплав представляет собой продукт для производства РЗЭ, силикатный расплав — для производства соединений ниобия (табл. 7).

**Таблица 5**  
Средний химический состав фаз, составляющих фосфатно-солевой слой

Компонент	Силикатные шарики (количество проанализированных образцов — 5)	Редкоземельные фазы, мас%			
		монацит (количество проанализированных образцов — 4)	двойной фосфат РЗЭ и Na (количество проанализированных образцов — 3)	фторидофосфат РЗЭ и Na (количество проанализированных образцов — 4)	ниобат РЗЭ (количество проанализированных образцов — 3)
F <sup>-</sup>	3.14	—	—	11.38	1.83
Na <sup>+</sup>	12.50	—	17.26	13.78	12.19
SiO <sub>2</sub>	67.5	—	—	—	4.83
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.24	—	—	—	—
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	—	—	23.84	—	—
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.85	—	—	—	62.63
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.06	—	—	—	3.87
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.14	—	—	—	12.35
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	—	—	—	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.29	—	—	—	2.30
∑ оксидов РЗЭ	7.77	—	—	—	18.52
∑ фосфатов РЗЭ	—	100.0	58.9	74.8	—
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	—	—	—	3.20

**Таблица 6**  
Баланс распределения компонентов между фосфатной матрицей и силикатными шариками

Фаза	Компонент, отн%					
	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	оксиды РЗЭ	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Фосфатная матрица (выход, γ — 75.0 мас%)	71.4	75.9	68.3	97.0	1.8	82.3
Силикатные шарики (выход, γ — 25.0 мас%)	28.6	24.1	31.7	3.0	98.2	17.7
∑	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

**Таблица 7**  
Баланс распределения РЗЭ и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в силикатном и фосфатно-солевом расплавах

Компонент	Силикатный расплав, отн%			Сумма, %	Фосфатно-солевой расплав, отн%			Сумма, %
	силикатная матрица (выход, γ — 85.0 мас%)	фосфат- но-солевые шарики (выход, γ — 13.2 мас%)	ниобат РЗЭ (выход, γ — 1.8 мас%)		силикатная матрица (выход, γ — 25.0 мас%)	фосфат- но-солевые шарики (выход, γ — 66.0 мас%)	ниобат РЗЭ (выход, γ — 9.0% мас%)	
∑ оксидов РЗЭ	87.7	—	12.3	100.0	60.9	—	39.1	100.0
∑ фосфатов РЗЭ	—	100.0	—	100.0	—	100	—	100.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99.19	—	0.81	100.0	22.32	—	77.68	100.0



### Выводы

Метод ликвационной плавки может быть использован для переработки многокомпонентных, тонкозернистых, с большим количеством шламов руд Томторского месторождения. Для получения контрастных несмешивающихся расплавов (солевой и силикатный) предложено вводить в состав шихты фторид натрия. Очевидно, что метод ликвационной плавки позволяет заменить сернокислотный и щелочной методы переработки монацито-ниобиевых руд. Потери полезных компонентов (РЗЭ и ниобий) при ликвационной плавке меньше, чем при традиционных методах (сернокислотный и щелочной). Фосфатно-солевой расплав предлагается обрабатывать раствором азотной и щавелевой кислот с получением оксалатов РЗЭ. Силикатный расплав служит источником производства феррониобия карботермическим методом.

### Благодарности

Автор выражает благодарность сотрудникам ОИВТ РАН: к.ф.-м.н. Т. И. Бородиной, с.н.с. лаборатории ударных волн в конденсированных средах за выполнение рентгенофазового анализа; Г. Е. Вальяно, с.н.с. лаборатории ударных волн в конденсированных средах за выполнение анализов на электронном микроскопе; к.х.н. Р. В. Кулумбегову, с.н.с. лаборатории газотурбинных технологий за помощь в редактировании рукописи.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-08-00583.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Делицын Леонид Михайлович*, д.г.-м.н.,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5684-6115>

### Список литературы

- [1] *Делицын Л. М.* Механизм ликвации в природных и технологических силикатно-солевых расплавах — концентраторах редких земель и ниобия. М.: ГЕОС, 2018. С. 344–390.
- [2] *Толстов А. В., Похиленко Н. П.* Перспективы освоения Томторского месторождения комплексных ниобий-редкоземельных руд // Экономика и организация промышленного производства. 2012. № 11. С. 17–27.
- [3] *Серебрянников В. В.* Химия редкоземельных элементов. Т. 2. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1961. С. 202–214.
- [4] *Черемесина О. В.* Опытнo-промышленная установка для извлечения соединений редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты // Цв. металлы. 2009. № 12. С. 45–52.
- [5] *Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В.* Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлургия, 2018. С. 166–172; 203–229; 232–354.
- [6] *Лихникевич Е. Г., Ожогина Е. Г., Астахова Ю. М., Фатов А. С.* Влияние минерального состава пироклор-монацит-крандаллитовых руд на технологические показатели их переработки // Золото и технологии. 2016. № 4 (34). С. 68–71.
- [7] *Сарычев Г. А., Тарасов А. В., Косынкин В. Д., Трубаков Ю. И., Смирнов К. М.* Разработка промышленной технологии переработки руд месторождения Томтор // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ и РМ — 2017». Москва, 21–22 июня 2017 г. М.: ОАО «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2017. С. 108–117.
- [8] *Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б., Толстов А. В., Магазина Л. О., Самонов А. Е.* Технологические проблемы Томтора и их решение // Редкие Земли. 2015. № 2 (5). С. 164–179.

## ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНОАЛКИЛЬНОЙ ГРУППЫ ПОЛИСИЛОКСАНА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

© А. С. Холмогорова<sup>1</sup>, Е. А. Федосеева<sup>1</sup>, Л. К. Неудачина<sup>1</sup>,  
В. А. Осипова<sup>2</sup>, А. В. Пестов<sup>1,2\*\*</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,  
620026, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 48а

<sup>2</sup> Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,  
620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22,  
E-mail: \*kholmogorova@mail.ru; \*\*pestov@ios.uran.ru

Поступила в Редакцию 23 декабря 2019 г.

После доработки 13 января 2021 г.

Принята к публикации 9 февраля 2021 г.

*Методом золь-гель синтеза получены полисилоксаны, содержащие нехелатирующие 3-аминопропильные и хелатирующие N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильные группы со степенью функционализации 28 и 24% соответственно. Полученные полисилоксаны продемонстрировали сравнимую активность при сорбции ионов Pd(II), Pt(IV), Fe(III), Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II), Pb(II), Ca(II) и Mg(II) из модельных многокомпонентных растворов. Показано, что при pH < 3 3-аминопропилполисилоксан селективно извлекает ионы платиноидов. Хелатирующий характер N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп приводит к уменьшению селективности взаимодействия с ионами Pd(II), но увеличивает аффинность к ионам Fe(III), Ni(II) и Cu(II). Динамический вариант концентрирования позволяет добиться количественного извлечения Pd(II) и Pt(IV) и практически полного элюирования ионов металлов с поверхности сорбента.*

Ключевые слова: модифицированные полисилоксаны; благородные металлы; селективная сорбция

DOI: 10.31857/S0044461821040071

Металлы платиновой группы широко применяются в различных отраслях промышленности. Бушвельдский комплекс и Норильский рудный район являются двумя основными месторождениями платиноидов, содержание ценных компонентов в добываемых рудах невелико и достигает в среднем величины  $3 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$ . Особенностью такого рода сырья является не только низкое количество платиновых металлов, но и высокая доля сопутствующих компонентов, таких как сульфиды меди, свинца, цинка, железа, никеля и ряда других металлов.

В процессе анализа рудных конгломератов и выделения платиновых металлов необходимо проводить удаление матричных компонентов пробы, поскольку существующие методы определения в ряде случаев обладают недостаточной чувствительностью и селективностью. Для этой цели описано применение таких методов, как экстракция, осаждение, отгонка и

др., однако наиболее перспективным является сорбционный метод концентрирования, преимуществами которого являются возможность многократного применения сорбционного материала, легкость разделения фаз и многообразие используемых сорбентов.

Особую группу сорбентов составляют так называемые гибридные материалы, к которым относятся сорбенты с кремнийорганической матрицей, на поверхности которой ковалентно закреплены донорные группы селективных органических реагентов. Такие сорбенты обладают химической стойкостью, механической прочностью, термостабильностью и высокой скоростью массообмена [1]. Возможность закрепления различных по составу и структуре функциональных групп позволяет контролировать селективные свойства сорбционных материалов. Для синтеза гибридных материалов применим современный золь-гель метод, который позволяет получать

мезопористые сорбенты с высокопористой поверхностью и концентрацией функциональных групп до  $3.0 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  [2, 3]. Данным методом получены полисилоксаны с концентрациями привитых 3-аминопропильных, тиомочевинных и дитиооксамидных групп, которые более чем в 10 раз превышают содержание этих групп в аналогичных силикагелях [4–8].

Полисилоксаны, модифицированные нехелатирующими N- и N,S-содержащими группами, показали высокую эффективность в извлечении ионов свинца, висмута и ряда переходных металлов, в том числе платиноидов, из индивидуальных и многокомпонентных растворов [4, 9]. Предполагается, что закрепление на поверхности полисилоксановой матрицы хелатирующих фрагментов будет способствовать получению высокоселективных сорбентов по отношению к сорбции благородных металлов.

Цель работы — установление влияния строения пendants групп (с хелатирующими и нехелатирующими свойствами) N-модифицированных полисилоксанов на характер взаимодействия их с ионами палладия(II) и платины(IV) в модельных многокомпонентных растворах, содержащих ионы 3d-металлов и ионы солей жесткости.

### Экспериментальная часть

В работе использовали тетраэтоксисилан (98.0%), 3-аминопропилтриэтоксисилан (98.0%) и 2-аминоэтил-3-аминопропилтриэтоксисилан (98.0%) (все — AlfaAesar) без дополнительной очистки. Степень функционализации рассчитывали из данных C,H,N-анализа, который проводили на автоматическом анализаторе PE 2400 (Perkin Elmer); содержание кремния определяли гравиметрическим методом, весовая форма —  $\text{SiO}_2$ .

Синтез 3-аминопропилполисилоксана проводили путем порционного добавления к смеси 8.32 г тетраэтоксисилана и 4.42 г 3-аминопропилтриэтоксисилана при  $0^\circ\text{C}$   $1.98 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Полученный гель измельчали и сушили при  $100^\circ\text{C}$  24 ч. Полученный продукт промывали водой и повторно сушили при  $100^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Состав продукта (мас%): C — 13.14, N — 4.87, H — 3.17, Si — 34.66. Концентрация привитых групп —  $3.48 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Для синтеза N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксана к смеси 8.53 г тетраэтоксисилана и 3.92 г 2-аминоэтил-3-аминопропилтриэтоксисилана при  $0^\circ\text{C}$  порционно добавляли смесь  $1.98 \text{ см}^3$  воды и  $4 \text{ см}^3$  метанола (х.ч., ООО «НПК Криохром»). Реакционную массу выдерживали при  $25^\circ\text{C}$  12 ч, затем полученный

гель измельчали и сушили при  $100^\circ\text{C}$  24 ч, промывали дистиллированной водой и повторно сушили при  $100^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Состав продукта (мас%): C — 17.00, N — 7.85, H — 4.05, Si — 32.12. Концентрация привитых групп —  $2.80 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Для подтверждения строения синтезированных образцов использовали ИК-Фурье-спектры, полученные на спектрометре Nicolet iS10 (Thermo Scientific) с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

Растворы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  (АО «Химреактивснаб»),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (ООО «Интерхим»),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (АО «Вектон») концентрацией  $10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  готовили путем растворения навесок соответствующих безводных реактивов квалификации х.ч. в деионизованной воде. Растворы Pt(IV) и Pd(II) концентрацией  $10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  готовили из соответствующих стандартных образцов ГСО 8431–2003, ГСО 8432–2003 (ОАО «Иргиредмет») путем разбавления в деионизованной воде.

Аммиачно-ацетатный буферный раствор готовили путем смешивания необходимых количеств водного  $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  раствора  $\text{NH}_3$  (приготовлен из концентрированного раствора аммиака, х.ч., ООО «СигмаТек») и концентрированной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (х.ч., ООО «СигмаТек»), при необходимости добавляли  $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  раствор  $\text{HCl}$  (приготовлен из соляной кислоты ГОСТ 14261–44, х.ч., АО «Химреактивснаб»).

Раствор тиомочевины (ПО «УфаХимПроект») концентрацией 1% в  $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$   $\text{HCl}$  готовили путем растворения навески реактива квалификации х.ч. в растворе кислоты.

Определение концентрации ионов металлов при совместном присутствии в растворах проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific).

Селективные свойства синтезированных полисилоксанов изучали методом ограниченного объема. К навеске сорбента приливали сорбционный раствор с фиксированным значением кислотности среды и содержащий исследуемые ионы металлов; систему оставляли при переменном перемешивании в течение 48 ч. По прошествии указанного времени раствор фильтровали и определяли в нем концентрацию ионов металлов.

Сорбционный раствор с фиксированным значением кислотности среды и содержащий все исследуемые ионы металлов пропускали через концентрирующий патрон ДИАПАК (ЗАО «БиоХимМак»), заполненный модифицированным полисилоксаном, со скоростью

2 см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup>. Фильтрат на выходе из патрона собирали и определяли в нем содержание ионов металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Для элюирования ионов металлов с поверхности полисилоксана сорбент после сорбции промывали деионизованной водой. Солянокислый раствор тиомочевины нагревали до 60–70°C и пропускали 30 см<sup>3</sup> через патрон с сорбентом со скоростью 1 см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup>. Элюат собирали и определяли в нем содержание ионов металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Количество сорбированных ионов металлов на единицу массы сорбента рассчитывали по формуле

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{Mm},$$

где  $a$  — количество сорбированного иона металла (ммоль·г<sup>-1</sup>),  $c_0$  и  $c$  — концентрации иона металла в водной фазе до и после сорбции соответственно (мг·дм<sup>-3</sup>),  $V$  — объем сорбционного раствора (дм<sup>-3</sup>),  $M$  — молярная масса металла (г·моль<sup>-1</sup>),  $m$  — масса навески сорбента (г).

### Обсуждение результатов

Аминосодержащие полисилоксаны получали гидролизом алкоксисиланов в условиях метода золь-гель синтеза (см. схему). Полученные в ходе синтеза сорбенты — 3-аминопропилполисилоксан и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксан — представляют собой порошкообразные вещества, состоящие из частиц сферической формы, от белого до светло-желтого цвета. Степень функционализации составила 28 и 24% соответственно.

В ходе реакции совместного гидролиза тетраэтоксисилана и 3-аминопропилтриэтоксисилана получен сорбент — 3-аминопропилполисилоксан с концентрацией привитых аминопропильных групп, более чем в

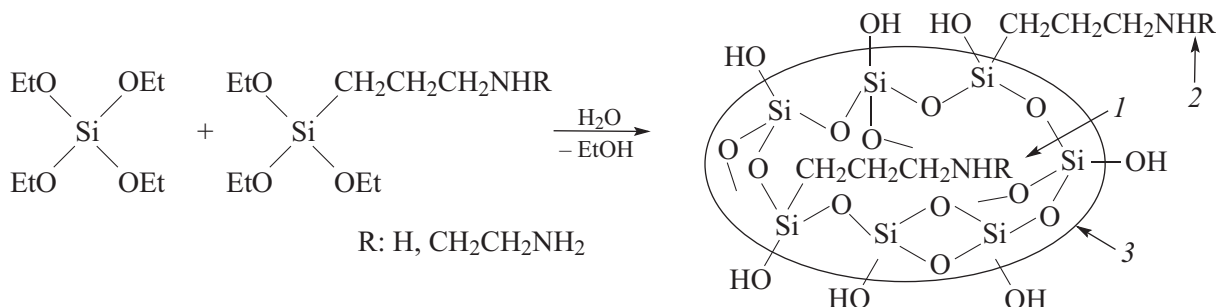
10 раз превышающей данные в известных литературных источниках [8, 10]. Рассчитанное по данным элементного анализа численное значение 3.48 ммоль·г<sup>-1</sup> дает информацию о количестве функциональных групп, находящихся во всем объеме сорбента.

Поверхностное содержание 3-аминопропильных и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп определено методом обратного потенциометрического титрования и составило  $2.80 \pm 0.88$  ммоль·г<sup>-1</sup> для 3-аминопропилполисилоксана и  $1.82 \pm 0.91$  ммоль·г<sup>-1</sup> для N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксана. В ходе синтеза одновременно с процессом модифицирования происходит формирование полисилоксановой матрицы, в результате чего привитые группы располагаются как внутри, так и на поверхности частиц сорбента (см. схему), и лишь часть функциональных групп от общего количества закрепленных органических фрагментов доступна для дальнейшего взаимодействия.

На ИК-спектрах 3-аминопропилполисилоксана и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксана (рис. 1) присутствуют полосы поглощения при 1044–1048 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют валентным колебаниям мостиковых Si—O—Si (силоксановых) связей в матрице. Полосы с низкой интенсивностью при 1588–1599 см<sup>-1</sup> и более интенсивные при 788–793 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям связи N—H в первичной аминогруппе. Характеристические полосы валентных асимметричных и симметричных колебаний CH<sub>2</sub>-групп наблюдаются при 2943 и 2879 см<sup>-1</sup> соответственно. Полоса поглощения в спектре N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксана при 1454 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям связи N—H во вторичной аминогруппе. Полученные результаты подтверждают структуру синтезированных продуктов (см. схему).

Исследование сорбционных свойств модифицированных полисилоксанов проводили из многокомпо-

Схема реакции сополиконденсации тетраэтоксисилана с аминосодержащим силаном и предполагаемая структура частицы полученных продуктов



1 — аминогруппы, недоступные для взаимодействия; 2 — аминогруппы, доступные для взаимодействия; 3 — поверхность частицы.

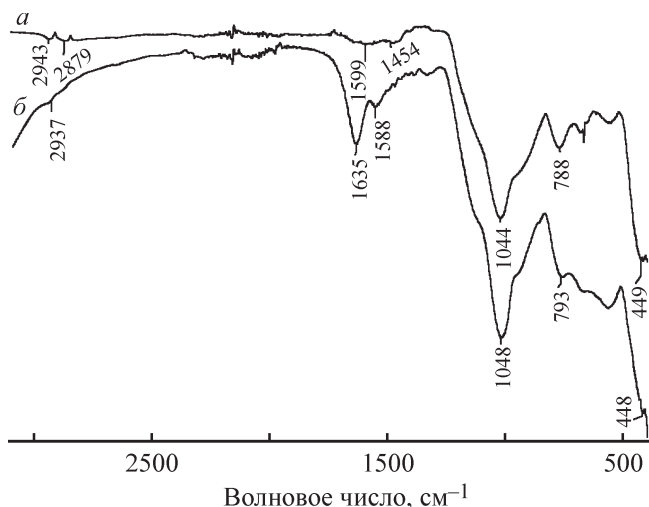


Рис. 1. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения.

*a* — N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксан, *б* — 3-аминопропилполисилоксан.

нентных растворов с концентрацией ионов металлов  $10^{-4}$  моль·дм<sup>-3</sup> (рис. 2).

Наибольшая степень извлечения Pd(II) и Pt(IV) на исследуемых сорбентах наблюдается в сильнокислой среде. Необходимо отметить, что в таких условиях на аминированном полисилоксане практически полностью подавляется сорбция ионов неблагородных металлов, что свидетельствует о возможности селективного выделения платиновых металлов из сорбционной системы.

Кривая сорбции Fe(III) имеет локальный максимум при pH 6. Ион металла образует комплексные соединения с ацетат-ионом ( $\lg\beta_3 = 8.7$ ) [11], этот факт объясняет низкую степень извлечения Fe(III) в кислой среде. Низкая степень извлечения иона металла при pH 7 обусловлена гидролизом Fe(III), о чем свидетельствуют значения концентраций металла в растворе сравнения, определенные методом атомно-эмиссионной спектроскопии. Сорбция других p- и d-металлов происходит преимущественно в интервале pH 5–8. Данные закономерности можно рассмотреть с точки зрения механизма сорбционного процесса.

В кислой среде, создаваемой с помощью соляной кислоты, происходит протонирование донорных атомов азота в функциональных группах 3-аминопропилполисилоксана и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксана и последующий ионный обмен, приводящий к связыванию сорбентом анионных хлоридных комплексов Pd(II) и Pt(IV). Извлечение ионов металлов в слабокислой и слабощелочной средах происходит по механизму комплек-

сообразования: с уменьшением кислотности раствора протонирование атомов азота аминопропильной и аминоэтиламинопропильной групп уменьшается, в результате чего координация с ионами металлов облегчается и сорбция повышается. Дальнейшее повышение pH сорбционного раствора приводит к падению степени извлечения всех ионов металлов, что может быть связано с образованием аммиачных комплексов. Значения констант устойчивости аммиачных комплексов с ионами d-металлов находятся в интервале  $10^8$ – $10^{10}$ , за исключением Co(II), у которого константы устойчивости несколько ниже ( $10^2$ – $10^5$ ) [12]. Для ионов металлов платиновой группы это значение может достигать  $10^{30}$ – $10^{35}$  [11]. Кроме вышеуказанных механизмов в кислой среде возможен двойной механизм сорбции — связывание ионов металлов функциональными группами за счет ионного обмена с последующим образованием координационных связей в фазе сорбента [13].

Эффективная сорбция ионов металлов на N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксане по сравнению с 3-аминопропилполисилоксаном протекает в более кислой области pH, что свидетельствует об образовании более прочных соединений на поверхности сорбента, вероятно, из-за влияния хелатного эффекта. Однако это приводит к совместному извлечению большинства исследуемых ионов металлов и отсутствию селективной сорбции Pd(II) и Pt(IV).

Для оценки возможности избирательного концентрирования ионов платиновых металлов выбраны сорбент — 3-аминопропилполисилоксан и динамический режим сорбции, который характеризуется существенно более высокими значениями коэффициента селективности сорбции и степени извлечения аналита по сравнению со статическим методом концентрирования [14, 15]. Высокая скорость концентрирования и подготовки пробы к анализу — основные преимущества сорбции в динамическом варианте, которые позволяют уменьшить расход реагентов, материальные и временные затраты [16].

При pH 1 на кривых сорбции платиноидов (рис. 3) наблюдается проскок сорбируемых ионов только после пропускания 50 см<sup>3</sup> исследуемого раствора, что говорит о количественном извлечении платиновых металлов и о возможности рассчитать значение динамической обменной емкости до проскока, которое определяет возможность применения сорбционного материала для аналитических целей. Значения динамической емкости для 3-аминопропилполисилоксана по ионам Pd(II) и Pt(IV) достигают величины 0.124 и 0.099 ммоль·г<sup>-1</sup> соответственно при исходных концентрациях  $c_{m(\text{Pd})} = 10.5$  мг·дм<sup>-3</sup>,  $c_{m(\text{Pt})} = 15.5$  мг·дм<sup>-3</sup>.

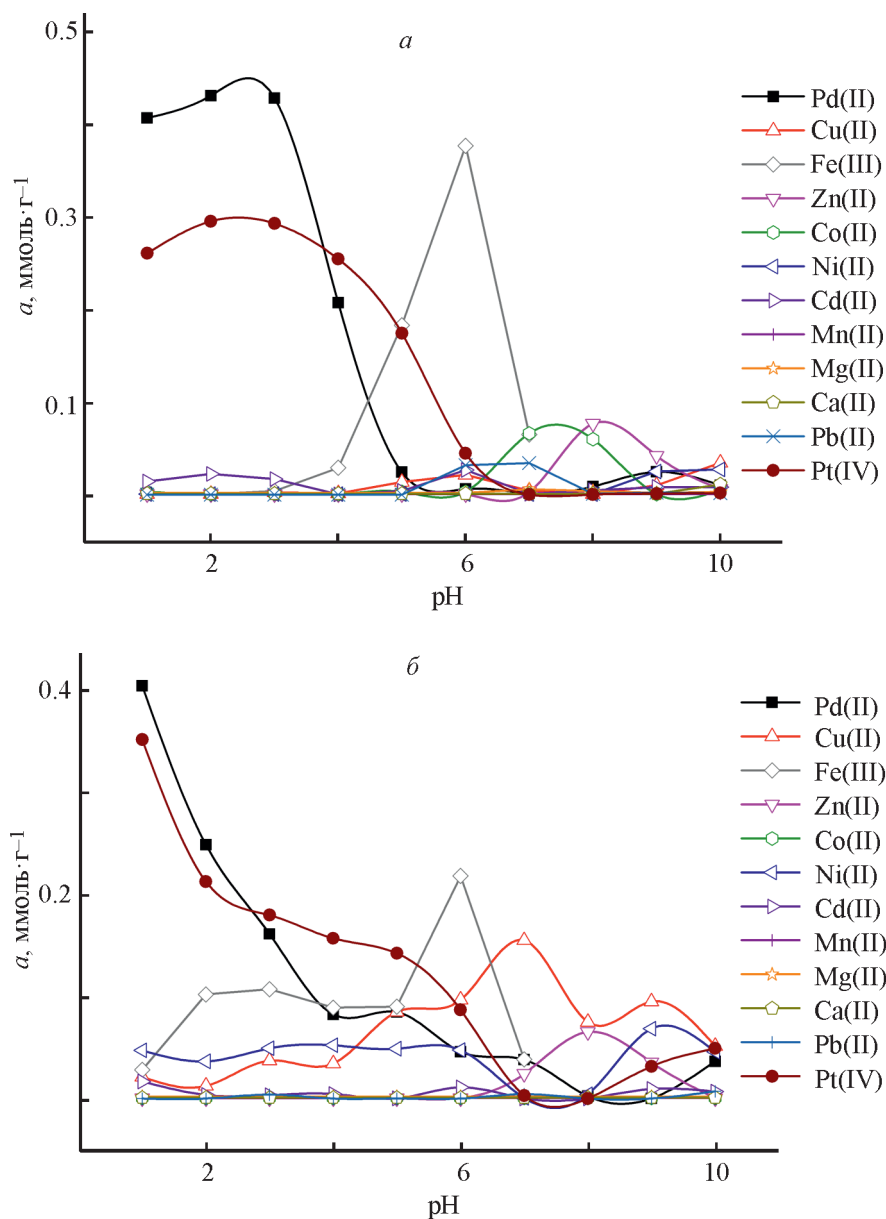


Рис. 2. Влияние кислотности среды на сорбцию ионов металлов из многокомпонентной системы. Аммиачно-ацетатный буферный раствор, концентрация ионов металлов  $10^{-4}$  моль·дм<sup>-3</sup>, масса сорбента 0.01 г. *a* — 3-аминопропилполисилоксан, *б* — N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксан.

Авторами работ [17, 18] установлено, что силикагели, модифицированные производными тиомочевинами, характеризуются значениями обменной емкости по ионам Pd(II) и Pt(IV) 0.141 и 0.07 ммоль·г<sup>-1</sup> ( $c_{m(\text{Pd})} = 10.0$  мг·дм<sup>-3</sup>,  $c_{m(\text{Pt})} = 200.0$  мг·дм<sup>-3</sup>) соответственно. Величина динамической обменной емкости до проскока модифицированного силикагеля по ионам Pd(II) несколько выше, чем у 3-аминопропилполисилоксана, однако необходимо учитывать, что авторы [18] осуществляли сорбцию из раствора индивидуального иона металла, а не из многокомпонентной системы.

Степень извлечения платиновых металлов изменяется в зависимости от кислотности среды (рис. 4). В интервале pH 1–3 происходит групповое извлечение ионов платиноидов (рис. 3, 4), однако при варьировании кислотности среды изменяется степень извлечения и характер сорбции, происходит частичное разделение Pd(II) и Pt(IV). Степень извлечения Pt(IV) остается практически неизменной, в то время как сорбция Pd(II) возрастает с уменьшением значения pH. Сорбция этого металла из раствора в ряде случаев выше, чем Pt(IV), это может быть связано с взаимодействием ионов платиновых металлов с хлорид-ио-

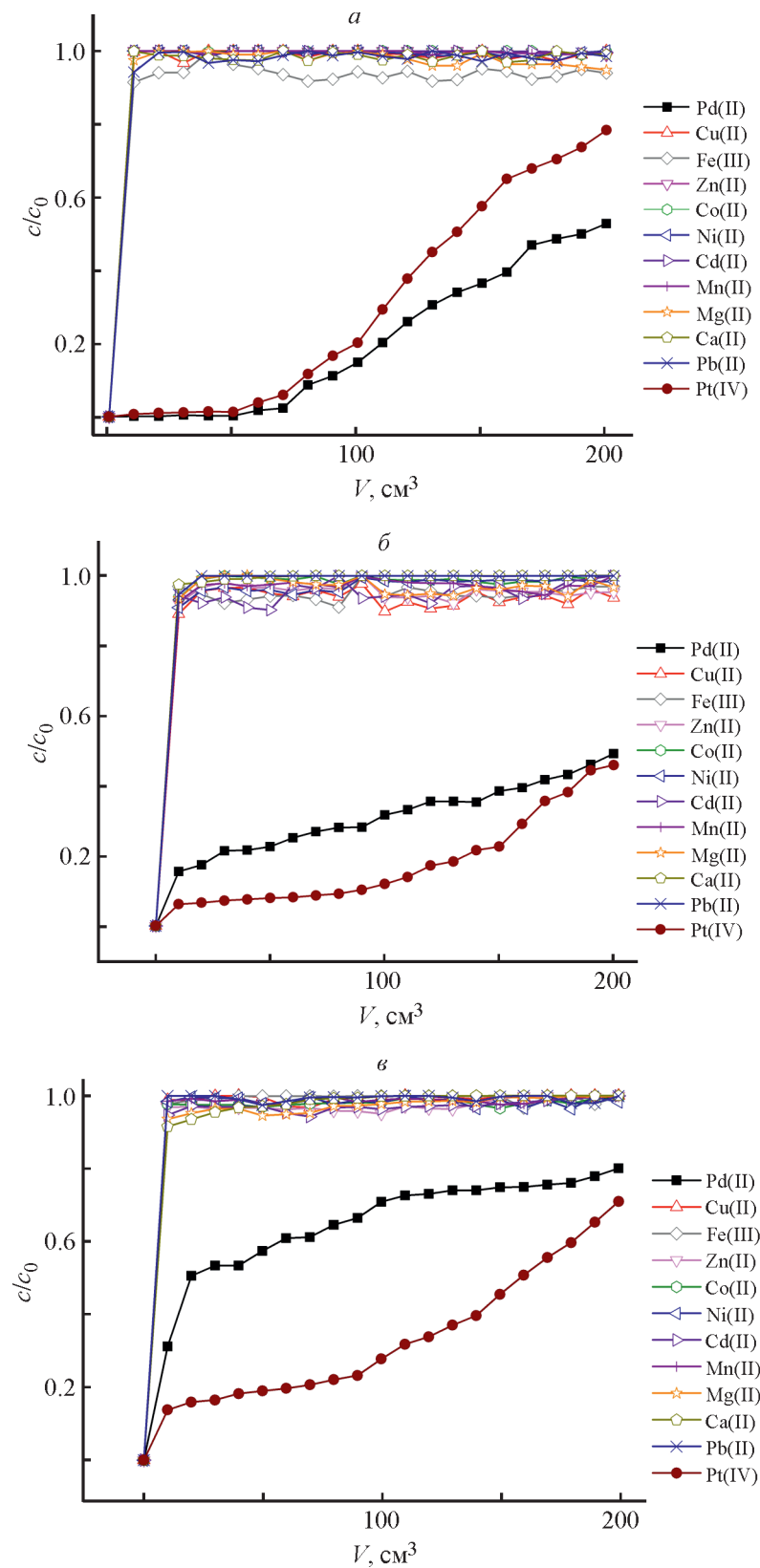


Рис. 3. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов из многокомпонентного раствора при pH 1.0 (*a*), pH 2.0 (*б*), pH 3.0 (*в*).

Скорость пропускания  $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , концентрация ионов металлов  $10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ , масса сорбента 0.01 г.

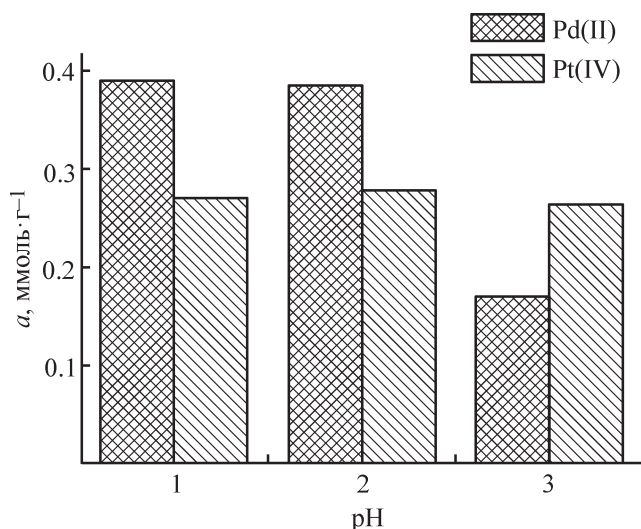


Рис. 4. Диаграмма зависимости сорбционной емкости 3-аминопропилполисилоксана по ионам Pd(II) и Pt(IV) от кислотности среды.

нами в сорбционном растворе. В хлоридных системах Pt(IV) образует кинетически инертные и устойчивые комплексы состава  $[\text{PtCl}_{6-n}(\text{H}_2\text{O})_n]_{n-2}$ , комплексные ионы Pd(II) характеризуются лабильностью и более низкими значениями констант равновесия [6, 19]. Общая константа устойчивости  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  достигает  $7.9 \cdot 10^{33}$  ( $c_{\text{Cl}^-} > 1.0$  моль·дм<sup>-3</sup>), данное значение для  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  —  $1.3 \cdot 10^{11}$  [6, 19]. Удерживание Pt(IV) в растворе в виде хлоридных комплексов приводит к ее более низкой сорбции по сравнению с Pd(II) на поверхности полисилоксана, модифицированного аминопропильными группами. Степень извлечения ионов платиноидов уменьшается при pH 3, что связано с введением в исследуемую систему аммиака. Следовательно, для наиболее полного и селективного извлечения платиновых металлов необходимо осуществлять сорбцию в динамическом варианте при pH 1–2.

Необходимо отметить, что динамические выходные кривые сорбции платиновых металлов не входят на область насыщения (рис. 3). Тем не менее рассчитаны значения динамической обменной емкости 3-аминопропилполисилоксана при pH 1 в условиях максимального поглощения: 0.392 ммоль·г<sup>-1</sup> по ионам Pd(II) и 0.271 ммоль·г<sup>-1</sup> по ионам Pt(IV), по ионам благородных металлов значение емкости не превышает 0.010 ммоль·г<sup>-1</sup>.

Удаление сорбированного вещества с поверхности сорбционного материала является определяющим фактором экономической и практической эффективности всего сорбционно-десорбционного цикла. Выбор метода регенерации зависит от свойств сор-

бента и сорбированного вещества, глубины очистки и технико-экономических показателей. Для элюирования ионов платиноидов зачастую используют растворы низкомолекулярных лигандов [20, 21]. В настоящей работе в качестве элюента выбран горячий 1%-ный раствор тиомочевины в 1 моль·дм<sup>-3</sup> соляной кислоте.

Степени элюирования Pd(II) и Pt(IV) с поверхности сорбентов достаточно велики (более 80%), что объясняется образованием высокоустойчивых тиомочевинных комплексов. Для того чтобы добиться более высокой степени десорбции ионов металлов с поверхности 3-аминопропилполисилоксана, возможно проведение повторного цикла десорбции, а также увеличение температуры и концентрации элюента.

## Выводы

В статических условиях совместное извлечение Pd(II) и Pt(IV) на 3-аминопропилполисилоксане и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилполисилоксане осуществляется при pH 1–3, при этом сорбция других d- и p-металлов незначительна. Сорбент с хелатирующими группами отличается образованием на его поверхности химически прочных соединений с ионами металлов, однако сам процесс сорбции характеризуется низкой селективностью извлечения Pd(II) и Pt(IV).

Использование динамического варианта сорбции позволило добиться избирательного извлечения ионов платиноидов на аминированном полисилоксане из многокомпонентной системы и отделения их от сопутствующих благородных металлов. Однократное воздействие солянокислого раствора тиомочевины на свежие слои сорбированного металла приводит к элюированию Pd(II) и Pt(IV) более чем на 80%, что свидетельствует о возможности повторного использования сорбента.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность к. х. н., доценту кафедры аналитической химии и химии окружающей среды УрФУ М. В. Морозовой за проведение анализа сорбционных растворов на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6500 Duo.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006. Синтез со-



рбентов осуществляли в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН (темы АААА-А19-119012490006-1 и АААА-А19-119012290117-6).

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

А. В. Пестов и В. А. Осипова разработали способ синтеза исследуемых сорбентов, синтезировали образцы и провели их аттестацию; А. С. Холмогорова и Е. А. Федосеева провели ряд сорбционных экспериментов и исследовали свойства синтезированных сорбентов, совместно с Л. К. Неудачиной участвовали в обработке полученных результатов.

### Информация об авторах

*Пестов Александр Викторович*, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>

*Холмогорова Анастасия Сергеевна*, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6752-769X>

*Федосеева Елена Александровна*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8920-6918>

*Неудачина Людмила Константиновна*, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8745-2848>

*Осипова Виктория Александровна*, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7451-9428>

### Список литературы

- [1] *Ahmed M. A., Shaweesh A. A., El-Ashgar N. M., El-Nahal I. M., Chehimi M. M., Babonneau F.* Synthesis and characterization of immobilized-polysiloxane monoamine-thiol triacetic acid and its diamine and triamine derivatives // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2016. V. 78. N 3. P. 620–672. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-3980-9>
- [2] *Слесаренко В. В., Дударко О. А., Матковский А. К., Юрченко Г. Р., Зуб Ю. Л.* Закрепление фосфорномолибденовой кислоты на поверхности мезопористого кремнезема, функционализированного алкиламмонийными группами // *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. № 3. С. 397–402 [*Sliesarenko V. V., Dudarko O. A., Matkovskii A. K.* Immobilization of phosphomolybdic acid on the surface of mesoporous silica functionalized with alkylammonium groups // *Colloid J.* 2014. V. 76. N 3. P. 366–371. <https://doi.org/10.1134/S1061933X14020124>].
- [3] *Dudarko O. A., Gunathilake C., Wickramaratne N. P.* Synthesis of mesoporous silica-tethered phosphonic acid sorbents for uranium species from aqueous solutions // *Colloids Surf.* 2015. V. 482. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.016>
- [4] *Лакуза Н. В., Неудачина Л. К.* Синтез и физико-химические характеристики полисилоксана, функционализированного группами аминокислоты // *ЖФХ.* 2016. Т. 90. № 7. С. 1072–1077. <https://doi.org/10.7868/S0044453716070165> [*Lakiza N. V., Neudachina L. K.* Synthesis and physicochemical properties of polysiloxane functionalized with aminoacetic acid groups // *J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. N 7. P. 1450–1455. <https://doi.org/10.1134/S0036024416070165>].
- [5] *Борягина И. В., Волчкова Е. В., Буслаева Т. М.* Сорбция хлоридных комплексов палладия и платины химически модифицированными кремнеземами // *Цв. металлы.* 2012. № 5. С. 59–64.
- [6] *Liu P., Pu Q., Su Z.* On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination // *Analyst.* 2000. V. 125. N 6. P. 1205–1209. <https://doi.org/10.1039/B000729N>
- [7] *Kravchenko O. V., Yatsimirskii K. B., Belyakova L. A., Kozachkova A. N., Talanova G. G.* Complexing of Pd (II) and Pt (II) by dithiooxamide immobilized on SiO<sub>2</sub> // *Theor. Exp. Chem.* 1998. V. 34. N 6. P. 338–342. <https://doi.org/10.1007/BF02522658>
- [8] *Неудачина Л. К., Холмогорова А. С., Пузырев И. С., Галиева З. Р.* Обменная емкость ионитов на основе полисилоксанов, модифицированных дитиооксимидами группами, по отношению к серебру(I), платине(IV) и палладию(II) // *ЖФХ.* 2018. Т. 92. № 11. С. 1779–1785. <https://doi.org/10.1134/S0044453718110304> [*Neudachina L. K., Kholmogorova A. S., Puzirev I. S., Galieva Z. R.* Exchange capacity of polysiloxane ion exchangers modified with dithiooxamide groups with respect to silver(I), platinum(IV), and palladium(II) // *J. Phys. Chem.* 2018. V. 92. N 11. P. 2309–2314. <https://doi.org/10.1134/S0036024418110304>].
- [9] *Неудачина Л. К., Голуб А. Я., Ятлук Ю. Г., Осипова В. А., Бердюгина Ю. А., Горбунова Е. М., Адамова Л. В., Корякова О. В., Кузнецов М. В.* Сорбционные материалы на основе модифицированных полисилоксанов // *Неорган. материалы.* 2011. Т. 47. № 4. С. 492–498 [*Neudachina L. K., Golub A. Ya., Yatluk Yu. G., Osipova V. A., Berdyugin Yu. A., Gorbunova E. M., Adamova L. V., Koryakova O. V., Kuznetsov M. V.* Sorbents based on modified polysiloxanes // *Inorg. Mater.* 2011. V. 47. N 4. P. 435–441. <https://doi.org/10.1134/S0020168511030174>].

- [10] Полонская И. Н., Белякова Л. А. Синтез и свойства органокремнеземного сорбента с химически закрепленными дитиооксанидными группами // Укр. хим. журн. 1995. Т. 61. № 11. С. 26–30.
- [11] Гринберг А. А. О константах нестойкости аммиачных комплексов палладия (II) // Докл. АН СССР. 1967. Т. 172. № 4. С. 856–860.
- [12] Urbanska J. Reduction mechanism of cobalt(II)-ammonia complexes on a dropping mercury electrode // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 231. P. 143–146. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)86410-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86410-7)
- [13] Warshawsky A., Fieberg M. B., Mihalik M. P., Murphy T. G., Yvonne B. The separation of platinum group metals (PGM) in chloride media by isothiuronium resins // Sep. Purif. Rev. 1980. V. 9. N 2. P. 209–265. <https://doi.org/10.1080/03602548008066001>
- [14] Коншина Дж. Н., Темердашев З. А., Опенько В. В., Коншин В. В. Силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом для динамического концентрирования меди (II) и цинка (II) // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 616–623.
- [15] Tuzena M., Soyлак M. Column solid-phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations // J. Hazard. Mater. 2009. V. 164. N 23. P. 1428–1432. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.050>
- [16] Himanshu P. Fixed-bed column adsorption study: A comprehensive review // Appl. Water Sci. 2019. N 9. P. 1–17 (45). <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>
- [17] Loderio P., Herreo R., Sastre de Vicentes M. E. The use of protonated Sargassum muticum as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column // J. Hazard. Mater. 2006. V. 137. N 1. P. 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.061>
- [18] Лосев В. Н., Метелица С. И., Елсуфьев Е. В., Трофимчук А. К. Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного *n*-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-*n*-пропилмочевинными группами // ЖАХ. 2009. Т. 64. № 9. С. 926–932 [Losev V. N., Metelitsa S. I., Elsufov E. V. Sorption-luminescence determination of gold, silver, and platinum with the use of silica gel chemically modified with *n*-(1,3,4-thiodiazole-2-thiol)-*n*-propylurea groups // J. Anal. Chem. 2009. V. 64. N 9. P. 903–909. <https://doi.org/10.1134/S1061934809090056>].
- [19] Адеева Л. Н., Миронов А. В. Сорбция платины (IV) и палладия (II) на хелатной смоле Purolite S920 // Вестн. Ом. ун-та. 2013. Т. 10. № 4. С. 128–131.
- [20] Elding L. I. Palladium (II) halide complexes. I. Stabilities and spectra of palladium (II) chloro and bromo aqua complexes // Inorg. Chim. Acta. 1972. V. 6. N 2. P. 647–651. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)91874-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)91874-7)
- [21] Kononova O. N., Duba E. V., Schneider N. I., Pozdnyakov I. A. Sorption recovery of palladium (II) and platinum (IV) from hydrochloric acid solutions // J. Sib. Fed. Univ., Chem. 2018. V. 11. N 1. P. 6–17. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0054>
-

**ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА,  
НАНЕСЕННЫХ НА ПОРИСТУЮ УГЛЕРОДНУЮ МАТРИЦУ**

© А. В. Каленский<sup>1</sup>, А. А. Звекон<sup>1,2</sup>, А. Н. Попова<sup>1,2,3</sup>, В. А. Ананьев<sup>1</sup>, О. В. Гришаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Кемеровский государственный университет,  
650000, г. Кемерово, ул. Красная, д. 6

<sup>2</sup> Кемеровский государственный медицинский университет,  
650056, г. Кемерово, ул. Ворошилова, д. 22А

<sup>3</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
650000, г. Кемерово, пр. Советский, д. 18  
E-mail: kalenskyav@gmail.com

Поступила в Редакцию 29 сентября 2020 г.

После доработки 14 декабря 2020 г.

Принята к публикации 13 января 2021 г.

*Предложен способ получения магнитного углеродного материала, основанный на осаждении на углеродную матрицу лабильного соединения железа и его последующем термолизе с образованием магнетита. Способ реализован нанесением магнетита на активированный уголь БАУ-А при разложении оксалата железа(II). Создание магнитного углеродного материала подтверждено методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. Модифицированный данным способом пористый углеродный материал сохраняет свои сорбционные характеристики.*

Ключевые слова: углеродные адсорбенты; магнетит; термическое разложение

DOI: 10.31857/S0044461821040083

Пористые углеродные материалы, содержащие магнетит, находят применение благодаря высоким сорбционным характеристикам [1] и высокой электрической емкости двойного электрического слоя [2]. Использование магнитных сорбентов актуально для очистки природных и технологических матриц от нефтепродуктов и тяжелых металлов [3], а также для микроконцентрирования примесей [4–6] в качественном и количественном анализе.

Способы получения магнитных углеродных сорбентов, как правило, основаны на осаждении магнетита на углеродную матрицу [4–6] или ее органический предшественник [2]. В качестве прекурсоров

выступают соединения железа(II). Присутствие в системе соединений двухвалентного железа, легко окисляемых в водной среде, усложняет процедуру синтеза: требуется поддержание рН и температуры в узких диапазонах, реакция проводится в инертной атмосфере [5, 6]. Альтернативный способ заключается в полукоксовании углей, пропитанных солями железа [1] в вакуумированной печи. Небольшие изменения условий могут привести к образованию антиферромагнитного вюститита, немагнитного гематита или слабомагнитного маггемита вместо магнетита, обладающего выраженной намагниченностью. Отмеченные сложности нанесения магнетита на угле-

родную матрицу, которые могут быть преодолены в лабораторных условиях, затрудняют масштабирование процесса для промышленного использования, поэтому разработка новых методик получения магнитных углеродных сорбентов, лишенных данных недостатков, имеет как научную, так и практическую значимость.

Магнетит является продуктом разложения некоторых лабильных соединений железа. В работе [7] было исследовано термическое разложение оксалата железа(II) в атмосфере продуктов реакции. Показано, что активное разложение оксалата железа(II) начинается при 360°C, основными продуктами при 400°C являются магнетит (80%) и цементит (20%), при повышении температуры до 500°C происходит переход цементита в  $\alpha$ -железо, а при температурах более 550°C магнетит превращается в вюстит. Отмечается, что в области 400°C значительная доля магнетита находится в суперпарамагнитном наноразмерном состоянии [7]. В этой же работе показана перспективность применения реакции разложения лабильных соединений железа для получения магнетита, однако применимость данного подхода для нанесения магнетита на углеродные матрицы с целью получения магнитных углеродных материалов пока не исследована.

Цель работы — изучение возможности получения магнитных углеродных пористых материалов на основе реакции термического разложения лабильных соединений железа, нанесенных на углеродную матрицу, на примере оксалата железа(II).

### Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов использовали  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (х.ч., АО «Купавнареактив») и  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (х.ч., ГП «Черкасский государственный завод химических реактивов»). Модельной углеродной матрицей служил активированный уголь марки БАУ-А (ГОСТ 6217–74, ЗАО «Вектон»).

В первой серии экспериментов обрабатывалась методика термолиза оксалата железа(II) в отсутствие углеродной матрицы. Оксалат железа(II) получали смешением 1 М растворов сульфата железа и оксалата калия с соотношением объемов 2:3. Выпадающий желтый осадок промывали дистиллированной водой декантацией, фильтровали через фильтр «белая лента» и сушили на фильтре. Высушенное вещество переносили в фарфоровый тигель и прокаливали в муфельной печи при температуре 400°C в течение 2 ч.

С целью получения магнитного углеродного сорбента в реактор открытого типа помещали 2 г активи-

рованного угля БАУ-А (воздушно-сухое состояние), добавляли 20 мл 1 М раствора  $\text{FeSO}_4$ , затем струйно при перемешивании вводили 30 мл 1 М раствора  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Смесь промывали дистиллированной водой декантацией, фильтровали через фильтр «белая лента». Фильтр с промежуточным продуктом сушили в сушильном шкафу при температуре 120–130°C, высушенное вещество прокаливали в муфельной печи в течение 2 ч при температуре 400°C. Продукт прокаливания после остывания промывали дистиллированной водой и этанолом, добываясь визуальной чистоты промывных вод.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) состава минеральной составляющей осуществляли на приборе Спектроскан МАКС-G согласно методике, обеспечивающей определение меди, железа, марганца и цинка в пределах 0.10–18, 0.40–63, 0.03–3.5 и 0.010–4.5% соответственно.\* Фазовый состав объектов исследовали на порошковом рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , время накопления 1.5 с, шаг сканирования 0.02°) согласно методике [8] с использованием базы данных COD (Rev 89244 2013.10.11).

Для охарактеризования сорбционных свойств продукта применялись методы адсорбции насыщенных паров бензола и красителя метиленового синего из водного раствора. Для определения концентрации метиленового синего применялся фотометрический метод с использованием фотометра КФК-3-ЗОМЗ.\*\*

### Обсуждение результатов

При получении магнитного углеродного сорбента с прокаливанием в условиях доступа воздуха образуется черный магнитный порошок с красноватым оттенком, что свидетельствует о формировании оксида железа в форме маггемита. Температура прокаливания (400°C) недостаточна для окисления углеродной матрицы с образованием монооксида углерода для последующего восстановления железа, например, до вюстита. При отсутствии доступа воздуха продукт был полностью черным и магнитным (рис. 1): разложение оксалата не сопровождается частичным окислением железа, и образуется магнетит.

Основными элементами минеральной части в исходном активированном угле БАУ-А являются медь,

\* ФР.1.31.2015.20702. Определение Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Ba, Pb в отходах минерального происхождения. М-049-О/14. Разработчик ООО «НПО «СПЕКТРОН».

\*\* ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный.

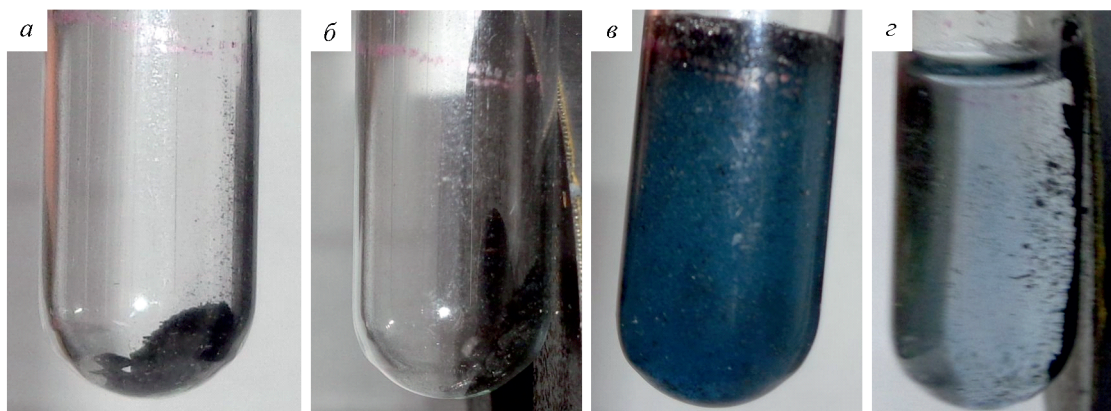


Рис. 1. Пробирка с полученным углеродным материалом (а); углеродный материал, притягивающийся к постоянному магниту на воздухе (б); вид пробирки после добавления к материалу раствора метиленового синего (в); материал, собранный магнитом на стенке пробирки после адсорбции метиленового синего (з).

железо, марганец и цинк (рис. 2), содержание которых составляет  $<0.1$  (менее предела обнаружения по используемой методике),  $0.09 \pm 0.04$ ,  $0.08 \pm 0.03$  и  $0.04 \pm 0.02\%$  соответственно. После термоллиза нанесенной соли наблюдается резкое увеличение содержания железа в образце до  $6.0 \pm 1.3\%$ , свидетельствующее об осаждении магнетита на углеродную матрицу, массовая доля магнетита составляет  $8.3\%$ . Содержание меди и марганца в образце остается на том же уровне ( $<0.1$  и  $0.09 \pm 0.03\%$  соответственно), а доля цинка падает ниже предела обнаружения. Снижение количества цинка связано с его связыванием оксалат-ионами, которые брались в избытке. Константы устойчивости оксалатных комплексов металлов возрастают в ряду марганец (II)  $<$  железо(II)  $<$  цинк(II)  $<$  медь(II) [9], поэтому вымывание цинка избытком оксалата вполне вероятно.

На рентгенограммах обоих образцов регистрируются широкие пики в диапазоне углов  $15-35^\circ$  и  $40-45^\circ$ , характерные для углеродных турбостратных структур (рис. 3). Основным компонентом минеральной составляющей является диоксид кремния. На рентгенограмме полученного магнитного сорбента регистрируются рефлексы фаз смешанного оксида железа — магнетита ( $Fe_3O_4$ ). Малая ширина рефлексов магнетита свидетельствует о достаточно большом объеме частиц.

Сорбционные характеристики исходного БАУ-А согласуются с приводимыми в литературе (см. таблицу). После нанесения магнетита наблюдается небольшое снижение сорбционных характеристик активированного угля, которое можно объяснить уменьшением удельного объема пор, а также изменением гранулометрического состава сорбента в ходе промывания.

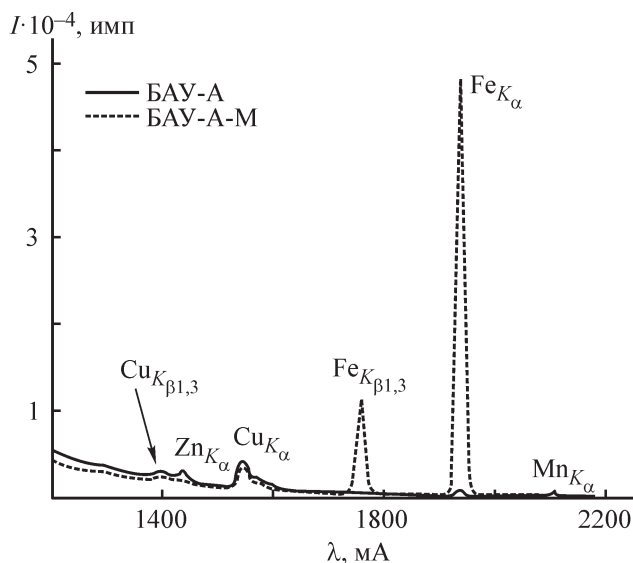


Рис. 2. Рентгенофлуоресцентный спектр исходного активированного угля (БАУ-А) и полученного магнитного углеродного материала (БАУ-А-М).

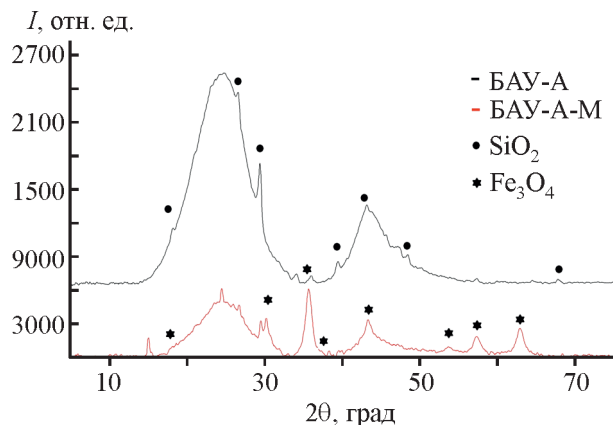


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы исходного активированного угля (БАУ-А) и полученного магнитного углеродного материала (БАУ-А-М).

Сорбционные характеристики исходного активированного угля (БАУ-А) и полученного магнитного углеродного материала (БАУ-А-М)

Материал	Адсорбция бензола, мг·г <sup>-1</sup>	Адсорбция метиленового синего, мг·г <sup>-1</sup>
БАУ-А	350 290 [10]	136 147 (рН 6) [11]
БАУ-А-М	314	100

Частичное покрытие углеродной аморфной матрицы оксидом железа приводит к снижению уровня фонового сигнала на рентгенограммах.

Прекурсор магнетита — оксалат железа(II) наносили на углеродную матрицу в режиме, близком к массовой кристаллизации, способствующей быстрому осаждению и получению мелких кристаллов. В этом случае заполнение пор магнетитом маловероятно. Магнетит, полученный термическим разложением оксалата железа(II), обладает низкими значениями удельной поверхности, удельная адсорбция насыщенных паров бензола составляет 20 мг·г<sup>-1</sup>. Из определенной методом рентгенофлуоресцентного анализа массовой доли магнетита можно оценить его объем (на 1 г композита) как 0.016 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>. Данная величина значительно меньше характерного объема пор активированного угля БАУ-А (0.33 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup> [10]). Небольшое уменьшение величин удельной адсорбции бензола и метиленового синего может говорить в пользу частичной закупорки пор частицами магнетита, нанесенными на их внешнюю поверхность.

### Выводы

Термическое разложение лабильных солей железа, нанесенных на пористые углеродные матрицы, может быть использовано для получения магнитных сорбентов. Предложенный способ нанесения, апробированный на оксалате железа и активированном угле БАУ-А, прост в реализации, не требует использования инертной атмосферы и способствует сохранению сорбционных характеристик исходного пористого углеродного материала.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность ООО «Химико-Аналитическая лаборатория ГеоБиоЭкоЛаб» и лично А. Н. Бархатову за рентгенофлуоресцентный анализ образцов, а также лаборантам А. С. Тубольцевой и Н. А. Троценко за помощь в проведении синтеза.

### Финансирование работы

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента РФ МД-3502.2021.1.2 и в рамках комплексной научно-технической программы полного инновационного цикла «Разработка и внедрение комплекса технологий в области разведки и добычи твердых полезных ископаемых, обеспечения промышленной безопасности, биоремедиации, создания новых продуктов глубокой переработки из угольного сырья, при последовательном снижении экологической нагрузки на окружающую среду и рисков для жизни населения» («Чистый уголь — Зеленый Кузбасс»), а также проекта АААА-А17-117041910151-9.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

А. В. Каленский и А. А. Звекос разработали методику получения магнитного углеродного материала; А. А. Звекос и В. А. Ананьев реализовали методику экспериментально; О. В. Гришаева выполнила эксперименты по адсорбции; А. Н. Поповой принадлежат результаты рентгеноструктурного анализа; текст статьи написан А. А. Звекосым и А. Н. Поповой под общей редакцией А. В. Каленского.

### Информация об авторах

Каленский Александр Васильевич, д.ф.-м.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6658-0787>  
Звекос Александр Андреевич, д.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2941-9783>  
Попова Анна Николаевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6970-9542>  
Ананьев Владимир Алексеевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9549-6891>  
Гришаева Ольга Васильевна, к.б.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0193-9872>

### Список литературы

- [1] Gao X., Zhang Y., Dai Y., Fu F. High-performance magnetic carbon materials in dye removal from aqueous solutions // *J. Solid State Chem.* 2016. V. 239. P. 265–273. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.001>
- [2] Panga S. C., Khoh W. H., Chin S. F. Synthesis and characterization of magnetite/carbon nanocomposite

- thin films for electrochemical applications // *J. Mater. Sci. Technol.* 2011. V. 27. N 10. P. 873–878.  
[https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60158-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60158-8)
- [3] Пат. РФ 2626363 (опубл. 2016). Способ получения магнитного композиционного сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов.
- [4] *Kazemi E., Dadfarnia Sh., Shabani A. M. H., Hashemi P. S.* Synthesis of 2-mercaptobenzothiazole/magnetic nanoparticles modified multi-walled carbon nanotubes for simultaneous solid-phase microextraction of cadmium and lead // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2017. V. 97. N 8. P. 743–755.  
<https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1353087>
- [5] *Zhang Ch., Sui J., Li J., Tang Y., Cai W.* Efficient removal of heavy metal ions by thiol-functionalized superparamagnetic carbon nanotubes // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 210. P. 45–52.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.062>
- [6] *Manoochehri M., Naghibzadeh L.* A nanocomposite based on dipyridylamine functionalized magnetic multiwalled carbon nanotubes for separation and preconcentration of toxic elements in black tea leaves and drinking water // *Food Anal. Methods.* 2017. V. 10. P. 1777–1786.  
<https://doi.org/10.1007/s12161-016-0741-x>
- [7] *Hermanek M., Zboril R., Mashlan M., Machala L., Schneeweiss O.* Thermal behaviour of iron(II) oxalate dihydrate in the atmosphere of its conversion gases // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 1273–1280.  
<https://doi.org/10.1039/B514565A>
- [8] *Попова А. Н., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р.* Рентгенографическое исследование витринитов каменных углей различных стадий метаморфизма // *Кокс и химия.* 2020. № 2. С. 2–7 [*Popova A. N., Fedorova N. I., Ismagilov Z. R.* X-Ray structural analysis of vitrinites in coal at different metamorphic stages // *Coke Chem.* 2020. V. 63. P. 57–62.  
<https://doi.org/10.3103/S1068364X20020088>].
- [9] *Urbanska J.* Polarographic behavior of manganese(II) in the presence of oxalate ions in perchlorate and sulfate solutions // *J Solution Chem.* 2011. V. 40. P. 247–260.  
<https://doi.org/10.1007/s10953-011-9649-7>
- [10] *Гимаева А. Р., Валинурова Э. Р., Игдавлетова Д. К., Кудашева Ф. Х.* Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // *Сорбцион. и хроматогр. процессы.* 2011. Т. 11. № 3. С. 350–356.
- [11] *Хохлова Т. Д., Хиен Л. Т.* Адсорбция красителей на активных углях и графитированной саже // *Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2007. Т. 48. № 3. С. 157–161.

## ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

© В. В. Куренков<sup>1</sup>, А. А. Пирязев<sup>1,2</sup>, В. А. Герасин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1  
E-mail: viktorkur@yandex.ru

Поступила в Редакцию 3 июля 2020 г.

После доработки 13 января 2021 г.

Принята к публикации 4 февраля 2021 г.

*На различных этапах формирования нанокompозитных покрытий с использованием органорастворимых пленкообразователей происходят изменения структуры алюмосиликатного нанонаполнителя под действием ряда факторов. Учет этих факторов необходим для разработки покрытий заданной структуры с оптимальными свойствами. В работе изучено набухание различных органоглин в чистых и технических растворителях и в растворе алкидного олигомера-пленкообразователя. Сопоставлены стабильность дисперсий органоглин в этих средах, наноструктура тактоидов органоглины в дисперсиях, наноструктура пленок отвержденных композитов на основе алкидного олигомера. Выявлены факторы, способствующие набуханию органоглин в растворе пленкообразователя и формированию интеркалированного нанокompозита. Охарактеризовано влияние воздействия водяных паров на структуру нанонаполнителя в пленке композита (для оценки стойкости композита к воздействию влаги).*

Ключевые слова: органоглина; набухание; покрытие; интеркаляция

DOI: 10.31857/S0044461821040095

Эффективным путем направленной модификации свойств полимерных материалов является введение наноразмерных наполнителей [1, 2]. Среди разнообразных типов исследуемых нанокompозитных материалов выделяются ценными свойствами и доступностью полимер-алюмосиликатные нанокompозиты, в которых в качестве нанонаполнителей используются глинистые минералы группы смектитов, например монтмориллонит. Частицы монтмориллонита состоят из уложенных стопками алюмосиликатных пластин толщиной ~1 нм при линейных размерах порядка 50 нм; стопки (тактоиды) в свою очередь агрегируют с образованием более крупных структурных единиц [3]. Особенности структуры и свойств полимер-алюмосиликатных нанокompозитов достаточно подробно изучены [3–5]. Введение малых добавок монтмориллонита или чаще органо-модифицированного монтмориллонита (органоглины) в полимерный материал

позволяет значительно повысить прочность и модуль упругости материала, повысить термостойкость, снизить газо- и паропроницаемость материала. В связи с этим одной из перспективных областей практического применения полимер-алюмосиликатных нанокompозитов является получение наномодифицированных покрытий для антикоррозионной защиты металлов.

Считается, что улучшение защитных свойств антикоррозионных покрытий при введении органоглин достигается за счет снижения проницаемости покрытий по воде, кислороду и другим коррозионным агентам, чему способствуют пластинчатая форма частиц глины, их наноразмеры при большом размерном факторе и возможность планарной ориентации частиц наполнителя в плоскости покрытия [6]. Показано снижение газо- и паропроницаемости покрытий в 2–4 раза при введении до 5% органоглин, а также снижение скорости коррозии металла под покрытием



и увеличение стойкости покрытий в коррозивных средах [7–10]. Кроме того, при этом достигается повышение твердости, прочности, износостойкости и других свойств покрытия [7, 8, 11].

Формирование таких нанокompозитных полимерных покрытий часто осуществляется из суспензии наполнителей в растворе пленкообразователя (метод получения нанокompозитов смешением в растворе [2, 3]), при этом важным фактором является способность смектитов набухать в растворителях, значительно увеличивая свой объем или образуя стабильную коллоидную дисперсию. Природный монтмориллонит набухает в воде, но почти не набухает в неполярных растворителях; органоглины набухают в органических растворителях, степень их набухания в конкретном растворителе определяется структурой и количеством введенного в органоглину модификатора, обычно катионного ПАВ.

В результате анализа литературных данных [12–14] установлено, что при совмещении глин или органоглин с растворителями одновременно происходят разные (хотя и взаимосвязанные) процессы, параметры которых целесообразно учитывать независимо:

— увеличение размеров макропор между тактоидами [12], что сопровождается значительным увеличением объема твердой фазы, т. е. собственно набуханием глины (органоглины), в некоторых случаях возможно формирование стабильной дисперсии;

— интеркаляция растворителя в межслоевое пространство тактоида [13] — при этом увеличивается расстояние между алюмосиликатными пластинами в тактоиде, в предельном случае образуется эксфолированная система.

При получении нанокompозита смешением в растворе глина или органоглина вводится в раствор полимера (или олигомера). В растворе алюмосиликатные пластины раздвигаются, и в пространство между пластинами легко проникает полимер; при улетучивании растворителя пластины вновь сближаются, и полимер оказывается «защемленным» между алюмосиликатными пластинами. В связи с этим для получения нанокompозитов важны оба указанных процесса — и набухание (для обеспечения равномерного распределения алюмосиликатного нанонаполнителя в объеме получаемого композита), и интеркаляция (для облегчения проникновения полимера в межслоевое пространство нанонаполнителя). В связи с этим сравнительные исследования набухания монтмориллонита и различных органоглин в технических растворителях и в растворах пленкообразователей (полимеров и олигомеров) представляют значительный практический интерес.

Алкидные пленкообразователи широко применяются в лакокрасочной промышленности, что связано с сочетанием их невысокой стоимости, универсальности, простоты нанесения и хороших свойств покрытий (блеск, адгезия, эластичность, атмосферостойкость) [15, 16]. При введении органоглин в алкидные лакокрасочные материалы [16, 17] в ряде случаев обеспечивается улучшение физико-механических характеристик покрытий и повышение их стойкости в коррозивных средах. Однако в литературных источниках недостаточно информации о взаимосвязи набухания органоглин в растворе алкидного олигомера, структуре и свойствах формирующихся покрытий.

Было показано [18], что модификация органоглинами лакокрасочного материала на основе пентафталевого алкидного олигомера позволяет обеспечить улучшение ряда эксплуатационных характеристик покрытий при условии формирования в отвержденном покрытии структуры интеркалированного нанокompозита (а не традиционного микрокомпозита). Наноструктура композита в таких системах зависит от большого числа факторов, в частности, от совместимости органоглины как с олигомером, так и с используемой системой растворителей. Общих закономерностей, позволяющих прогнозировать структуру формирующихся покрытий с учетом физико-химических характеристик исходной системы пленкообразователь–растворители–органоглина, к настоящему времени не сформулировано, поэтому актуальны исследования таких многокомпонентных систем.

Цель работы — сравнительная оценка органоглин различного состава как нанодобавок для формирования нанокompозитных покрытий на основе органорастворимых алкидов с учетом изменений структуры частиц органоглин при их набухании (в растворителях и в растворе олигомера) и при отверждении композитных покрытий.

### Экспериментальная часть

В качестве алюмосиликатных добавок (нанонаполнителей) использовались (табл. 1): природный натриевый монтмориллонит Cloisite Na<sup>+</sup> с емкостью катионного обмена (ЕКО) 95 мэкв/100 г; органоглины марки Cloisite (Southern Clay); органоглина Н0.25 с пониженным содержанием модификатора, лабораторно полученная по общепринятой методике [19].

Модельный пленкообразователь — лак ПФ-060 ЛЮКС (раствор в летучих органических растворителях пентафталевого алкидного олигомера, содержание нелетучих веществ 51 мас%, ТУ 2311-027-59344679–2013, ООО «Радуга-синтез»). При

**Таблица 1**  
Алюмосиликатные нанонаполнители, использованные в экспериментах

Наполнитель	Катион модификатора (ПАВ)	Содержание ПАВ*
Cloisite Na <sup>+</sup>	Нет	0
Cloisite 10A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{HT} \end{array}$	1.25
Cloisite 25A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \\   \qquad   \\ \text{HT} \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad   \\ \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	1.0
Cloisite 30B	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{T} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1.0
H0.25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \end{array}$	0.25
Cloisite 15A**	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{HT} \\   \\ \text{HT} \end{array}$	1.25

\* В долях от емкости катионного обмена исходного натриевого монтмориллонита.

\*\* В некоторых опытах дополнительно использовалась органоглина Cloisite 20A, близкая по характеристикам к Cloisite 15A, но с содержанием ПАВ, соответствующим емкости катионного обмена исходного монтмориллонита (т. е. органоглина без сверхэквивалентного модификатора).

отверждении вначале улетучиваются растворители, затем происходит окислительная полимеризация олигомера под действием кислорода воздуха.

В работе использовались растворители *o*-ксилол, *n*-ксилол, *n*-декан (все — х.ч., АО «ЭКОС-1»), уайт-спирит (ГОСТ 3134–78 «Уайт-спирит. Технические условия», ООО «Химпродукт-Балахна»), сольвент нефтяной (ГОСТ 10214–78 «Сольвент нефтяной. Технические условия», ООО «Химпродукт-Балахна»). Методом ИК-спектроскопии установлено, что основным компонентом использованного образца сольвента нефтяного является *o*-ксилол, основным компонентом уайт-спирита — алифатические углеводороды преимущественно фракций C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub>. Алкидный лак ПФ-060 содержал в качестве растворителя смесь уайт-спирита и *o*-ксилола в соотношении ~1:1 мас.

Образцы дисперсий глин в лаке ПФ-060 (3 мас%) были получены смешением в лабораторном бисерном диспергаторе в течение 90 мин, частота вращения вала 910 мин<sup>-1</sup>. Для доведения полученных материалов до рабочей вязкости [для нанесения лакокрасочных материалов кистью по ГОСТ 9.105–80 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС).

Покртия лакокрасочные. Классификация и основные параметры методов окрашивания] к дисперсиям добавляли растворитель (уайт-спирит), после разбавления содержание нелетучих веществ в материалах составило 42 мас%.

В качестве параметра оценки совместимости органоглин с растворителем или с раствором олигомера принят седиментационный объем органоглины в дисперсии. Для определения седиментационного объема приготовленную дисперсию известной концентрации помещали в градуированный мерный цилиндр, встряхивали и выдерживали при комнатной температуре в течение 120 (дисперсии в растворе олигомера) или 45 сут (дисперсии в растворителе). В течение этого времени седиментация практически прекращалась, и наблюдалась резкая граница между слоем набухшей глины (нижний слой) и прозрачным слоем растворителя или раствора олигомера (верхний слой). Седиментационный объем рассчитывали как отношение объема слоя набухшей глины к массе глины в образце (в цилиндре).

Покртия наносили кистью на подложку и отверждали при комнатной температуре в течение 7 дней.

Для получения свободных пленок покрытия наносили на фторопластовую подложку, которая после отверждения покрытия легко отделялась.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) композитов (до и после отверждения) проводили на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-2 в режиме съемки «на отражение» с модернизированной коллимацией. В установке используется излучение медного анода  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.1542$  нм), монохроматизированное графитовым монокристаллом.

Для изучения структуры дисперсий глин в растворителях использовали фотодифрактограммы, полученные на установке Xenocs XeuSS SAXS/WAXS System (источник Genix3D, детектор Pilatus 300k, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Дисперсии снимали в капиллярах из бор-силикатного стекла, имеющего низкий коэффициент поглощения рентгеновских лучей. Расстояние образец–детектор составляло около 1.5 м, калибровка данного расстояния произведена с использованием бегената серебра в качестве калибровочного стандарта. Интегрирование двумерных дифрактограм проводили при помощи программного пакета, созданного в программной среде Igor Pro.

### Обсуждение результатов

В соответствии с поставленной задачей исследования изучали последовательно изменение структуры

исходных частиц органоглины: при формировании дисперсии в растворителях, при формировании дисперсии в растворе олигомера и при отверждении нанокompозитного покрытия, при воздействии влаги на композит после отверждения.

В качестве характеристики набухания органоглин в растворителях определяли их седиментационные объемы в химически чистых растворителях и в технических растворителях, применяемых для получения алкидных лаков.

Больше всего органоглины набухают в нефтяном сольвенте (рис. 1), набухание в уайт-спирите значительно меньше. Это может быть связано с большим поверхностным натяжением *o*-ксилола (в том числе большей компонентой поверхностного натяжения, обусловленной ван-дер-ваальсовым взаимодействием [20]) и другими факторами.

Максимальным седиментационным объемом характеризуется органоглина с модификатором, содержащим две длинные алифатические цепи (Cloisite 15A). Органоглины Cloisite 30B и Cloisite 25A (с модификаторами другой структуры) во всех испытанных растворителях набухают значительно меньше. Глина Cloisite 10A содержит ароматическое кольцо в структуре модификатора, что обуславливает ее хорошее набухание в ароматических растворителях (по-видимому, за счет дисперсионного взаимодействия с поляризацией электронных облаков аромати-



Рис. 1. Седиментационный объем органоглин в углеводородных растворителях.

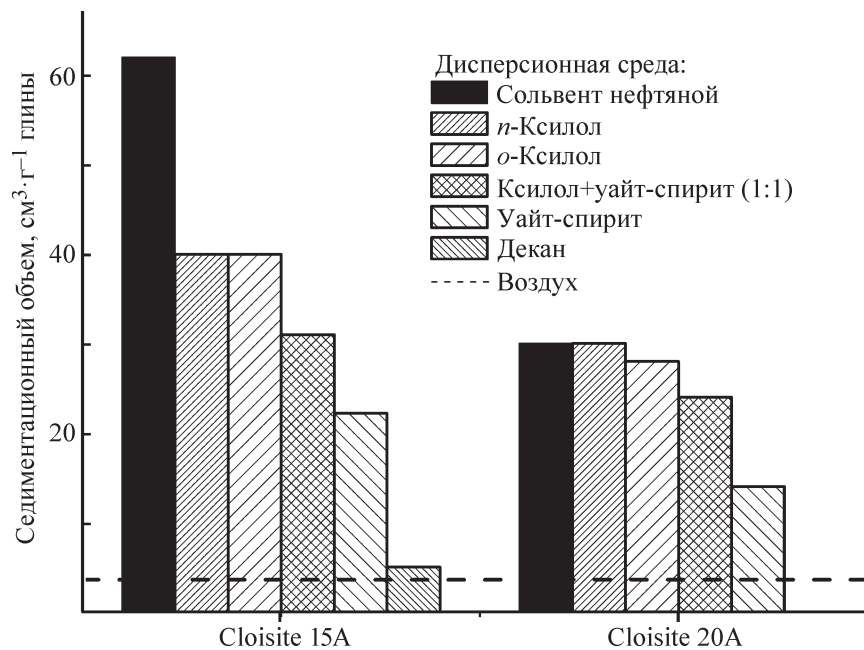


Рис. 2. Седиментационный объем выбранных органогилин в чистых, технических и смесевых растворителях.

ческих колец) и плохое – в алифатическом растворителе уайт-спирите.

Дополнительно были проведены испытания с использованием органогины Cloisite 20A с таким же двухцепным модификатором, как и у органогины Cloisite 15A, но в количестве 1 ЕКО (рис. 2).

Седиментационный объем органогины Cloisite 15A больше, чем Cloisite 20A (во всех использованных растворителях, включая смесевой), что связано с содержанием в этой органогине сверхэквивалентного количества модификатора, способствующего увеличению дзета-потенциала пластин глины и их электростатическому отталкиванию [21]. Набухание Cloisite 15A в техническом растворителе уайт-спирите больше, чем в чистом *n*-декане, по-видимому, это связано с наличием в уайт-спирите примесей ароматических соединений.

Таким образом, модификация монтмориллонита двухцепным алифатическим ПАВ обеспечивает эффективную гидрофобизацию поверхности монтмориллонита — достигается высокая совместимость органогины как с алифатическим, так и с ароматическим углеводородными растворителями, причем увеличение содержания такого модификатора в органогине (выше 1.0 ЕКО) способствует большему набуханию органогины.

Наноструктура тактоидов органогины Cloisite 15A в растворителях была охарактеризована методом малоугловой дифракции рентгеновского излучения (рис. 3).

Несмотря на значительные различия химической природы использованных растворителей (уайт-спирита и сольвента нефтяного), тактоиды в дисперсиях характеризуются очень близкими межплоскостными расстояниями: во всех случаях наблюдается два порядка отражения, межплоскостное расстояние 47–49 Å. Это согласуется с литературными данными набухания подобных органогилин в ароматических углеводородах [22] и соответствует, по-видимо-

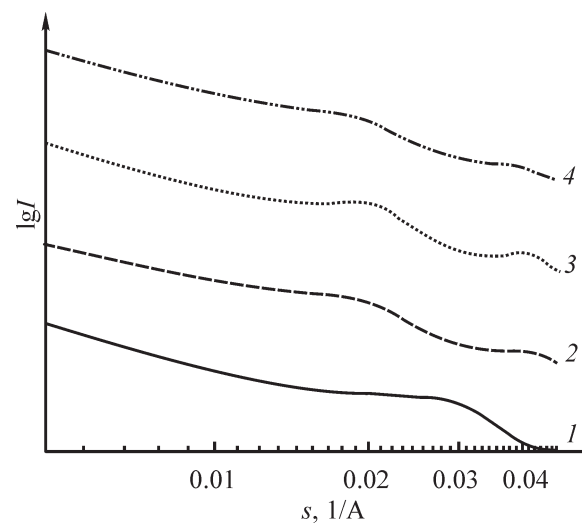


Рис. 3. Дифрактограммы дисперсий органогины Cloisite 15A в углеводородных растворителях.

1 — *n*-декан, 2 — уайт-спирит, 3 — сольвент нефтяной, 4 — сольвент нефтяной и уайт-спирит (смесь 1:1 мас.).

му, формированию двойных парафиновых слоев в межпакетном пространстве органоглины [19].

В чистом алифатическом растворителе (н-декане) органоглина Cloisite 15A образует слабо ориентированные тактоиды со средним межплоскостным расстоянием 35 Å. В литературе сообщаются аналогичные межплоскостные расстояния при набухании органоглин в растворителях, плохо совместимых с модификаторами [23]. Таким образом, даже незначительные примеси ароматических, циклических и других соединений, присутствующие в уайт-спирите, оказывают существенное влияние на набухание органоглины в этом растворителе.

Для оценки набухания наполнителей в растворах олигомера были определены седиментационные объемы дисперсий органоглин в исходном растворе алкидного олигомера и дисперсий органоглин в растворе олигомера после доведения до рабочей вязкости добавлением алифатического растворителя.

По величинам седиментационного объема в растворе алкидного олигомера (рис. 4) нанонаполнители можно условно разделить на две группы: набухающие в данной среде (седиментационный объем в исходном растворе более  $50 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и ненабухающие (седиментационный объем менее  $20 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ). Наибольшими значениями седиментационного объема характеризуются Cloisite 25A и Cloisite 15A, содержащие алифатические модификаторы в количестве соответственно 1.0 и 1.25 ЕКО. Малыми значениями седиментационного объема характеризуются природный монтмориллонит, H0.25 — органоглина с низким содержанием модификатора (0.25 ЕКО), а также органоглина Cloisite 30B, отличающаяся мень-

шей гидрофобностью ввиду наличия в модификаторе гидроксильных групп.

При добавлении в дисперсии алифатического растворителя седиментационные объемы всех глин уменьшаются. Это можно объяснить исходя из следующих соображений. Седиментационный объем характеризует концентрацию органоглины, при которой формируется трехмерная сетка, препятствующая дальнейшей агрегации и седиментации частиц. Концентрация олигомера в исходном растворе очень высокая (~50 мас%), поэтому неизбежно взаимодействие молекул олигомера с формированием надмолекулярных структур. Также происходит взаимодействие (физическая сорбция) молекул олигомера с поверхностью глины (в противном случае частицы глины коагулировали бы с выпадением в плотный осадок, что и наблюдается в случаях ненабухающих глин). Логично предположить, что трехмерная сетка наполнителя в таких дисперсиях формируется не непосредственными контактами частиц органоглины, но их контактами через прослойки сорбированных молекул олигомера (или их агломератов). Это позволяет объяснить и очень высокие значения седиментационного объема органоглин Cloisite 15A и Cloisite 25A: рассчитанные объемные доли органоглины в дисперсиях составляют менее 0.2%. Взаимодействие олигомера с органоглиной происходит в условиях интенсивного диспергирования (в бисерном диспергаторе), т. е. адсорбция происходит на отдельных алюмосиликатных пластинах или тактоидах малого размера, после чего сорбционные слои олигомера могут препятствовать агрегации образовавшихся частиц. Наибольшее значение седимен-

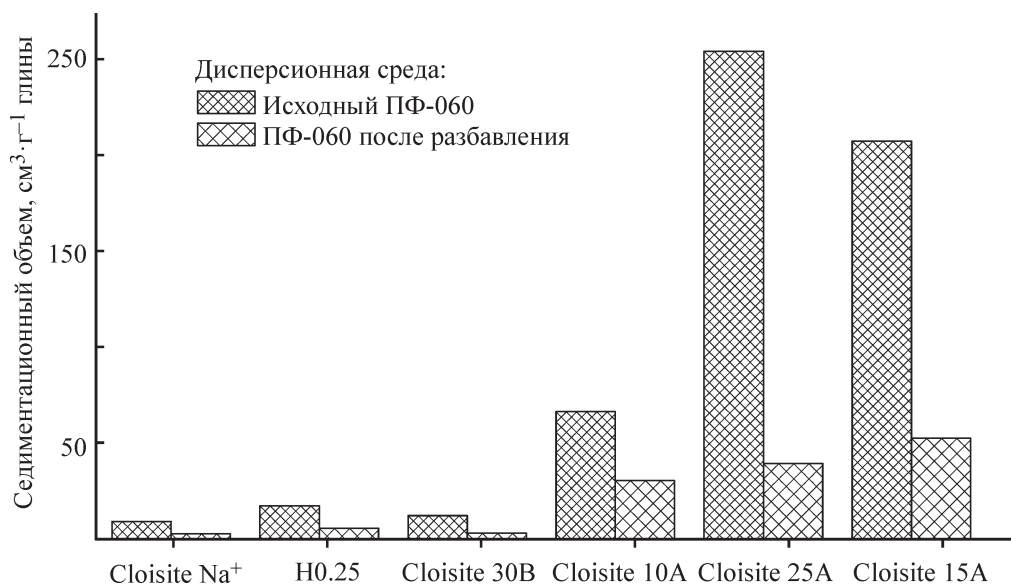


Рис. 4. Седиментационный объем органоглин в растворах алкидного олигомера.

тационного объема органоглины Cloisite 25A в неразбавленном лаке, таким образом, можно объяснить тем, что ввиду разветвленной структуры модификатора (табл. 1) вокруг частиц Cloisite 25A формируется наиболее «толстый» слой сорбированных молекул олигомера.

При разбавлении такой системы алифатическим растворителем (при снижении концентрации раствора) уменьшаются размеры надмолекулярных образований олигомера, и часть сорбированных на органоглине молекул олигомера переходит с поверхности органоглины в объем раствора (смещается сорбционное равновесие), что приводит к уменьшению толщины прослоек олигомера между частицами органоглины. Кроме того, увеличение доли низкомолекулярных алифатических соединений в растворе может приводить к уменьшению размеров клубков олигомера и к уменьшению набухания органоглины. Все эти факторы способствуют уменьшению седиментационного объема органоглины в дисперсии.

Из представленных данных можно заключить, что для применения в композиции с органорастворимым пленкообразователем оптимальна органоглина, модифицированная двухцепным алифатическим ПАВ в количестве более 1.0 ЕКО (Cloisite 15A), которая отличается хорошей совместимостью и с алкидным олигомером, и с применяемыми растворителями.

Наноструктуру тактоидов органоглины в дисперсиях и в свободных пленках отвержденных покры-

тий, т. е. интеркаляцию растворителя и олигомера в межслоевое пространство тактоидов, исследовали методом РСА (рис. 5).

Структура тактоидов ненабухающих глин сохраняется и в дисперсиях, и в отвержденных пленках (форма и положение рефлексов не изменяются). Наблюдается незначительная интеркаляция полимерных цепей в межплоскостное пространство природного монтмориллонита (Cloisite Na<sup>+</sup>), несмотря на очень малый седиментационный объем монтмориллонита в растворе олигомера. Пентафталевый олигомер имеет сложную структуру и включает как неполярные фрагменты (остатки жирных кислот), так и полярные фрагменты (сложноэфирные и гидроксильные группы). По-видимому, некоторые полярные группы олигомера обладают достаточной подвижностью для незначительного проникновения в межплоскостное пространство монтмориллонита.

Ненабухающие глины в дисперсиях становятся рентгеноаморфными (вероятно, вследствие разориентации алюмосиликатных пластин), структура отвержденных композитов с этими наполнителями зависит от состава органоглины.

В покрытии с Cloisite 15A формируется интеркалированный наноккомпозит с хорошо упорядоченными тактоидами, межплоскостное расстояние около 42 Å. Такая дифракционная картина характерна для наноккомпозитов на основе полиолефинов с органоглинами, содержащими двухцепные алифатические

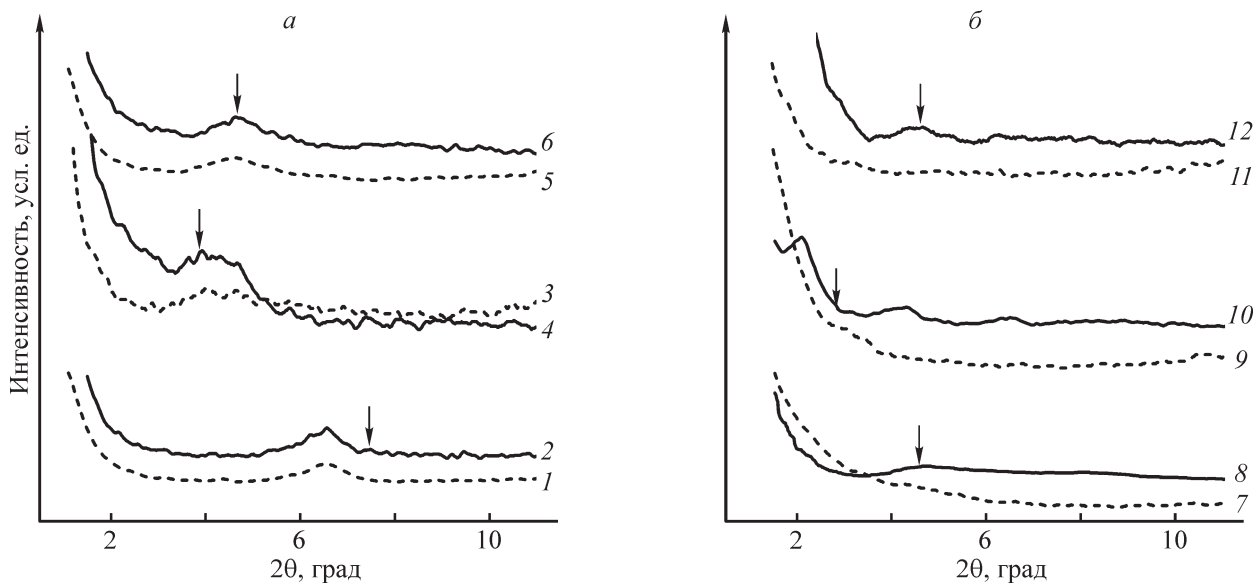


Рис. 5. Дифрактограммы композиций до отверждения (штриховые линии 1, 3, 5, 7, 9, 11) и отвержденных композитных пленок (сплошные линии 2, 4, 6, 8, 10, 12), содержащих нанонаполнители.

*a* — ненабухающие глины Cloisite Na<sup>+</sup> (1, 2), H0.25 (3, 4) и Cloisite 30B (5, 6); *б* — набухающие глины Cloisite 10A (7, 8), Cloisite 15A (9, 10) и Cloisite 25A (11, 12).

Стрелками показано положение базального рефлекса воздушно-сухой глины (для глин Cloisite — данные производителя).

модификаторы [7, 19]. Значительная степень интеркаляции, вероятно, объясняется высокой подвижностью цепей олигомера при формировании нанокompозита.

В покрытии с Cloisite 10A формируется микрокомпозит — межплоскостное расстояние органоглины в пленке такое же, как у воздушно-сухой органоглины. Можно предположить, что Cloisite 10A не отличается хорошей совместимостью с олигомером, и значительное набухание в растворе олигомера объясняется присутствием ароматического растворителя (*o*-ксилола); после улетучивания растворителей восстанавливается структура тактоидов, характерная для воздушно-сухой органоглины (без прослоек олигомера). По-видимому, на ранних стадиях отверждения гибкоцепной полимер, содержащий некоторое количество растворителей (действующих как пластификаторы), имеет достаточно высокую подвижность цепей. В результате ван-дер-ваальсового взаимодействия пластины органоглины стремятся организовать в стопки и «выдаввливают» пластифицированный полимер из межплоскостного пространства. Структура формируемого композита определяется термодинамическими параметрами системы и скоростью изменения вязкости среды при удалении растворителя и отверждении олигомера.

Межплоскостное расстояние органоглины Cloisite 25A в покрытии совпадает с межплоскостным расстоянием воздушно-сухой органоглины, однако интенсивность рефлекса низкая (близка к уровню шума дифрактограммы), что может свидетельствовать о формировании преимущественно эксфолиированного нанокompозита (если силы ван-дер-ваальсового взаимодействия оказались недостаточны для организации в тактоиды алюмосиликатных пластин, окруженных сорбционным слоем олигомера).

Для обеспечения наилучших характеристик покрытия (в частности, максимального снижения газо- и паропроницаемости) необходимо обеспечить ориентацию пластин нанонаполнителя в плоскости покрытия [6]. Степень ориентации частиц наполнителя в покрытии зависит от размеров и формы частиц, скорости сдвига при нанесении, вязкости и скорости отверждения лакокрасочного материала.

Для оценки ориентации частиц органоглины в отвержденных алкидных покрытиях использовали фотометод дифракции рентгеновского излучения (при проведении экспериментов первичный пучок рентгеновского излучения был направлен в торец пленки); по данным полученных фотодифрактограмм были рассчитаны параметры ориентации (табл. 2) (при полностью хаотической ориентации частиц

Таблица 2

Параметры ориентации органоглин в плоскости пленки нанокompозита

Наполнитель	Параметр ориентации $\cos^2\theta$
H0.25	0.41–0.43
Cloisite 10A	0.39–0.45
Cloisite 15A	0.42–0.45
Cloisite 30B	0.43–0.47

$\cos^2\theta = 0.33$ , при идеальной ориентации частиц  $\cos^2\theta = 1$ ).

При нанесении покрытия кистью скорость деформации материала невысокая, при этом достаточно высокая вязкость материала препятствует ориентации частиц в пленке под действием гравитации. Поэтому закономерно, что степень ориентации частиц в полученных покрытиях сравнительно невысокая ( $\cos^2\theta = 0.39–0.47$ ; для сравнения, при получении пленок прессованием расплава нанокompозита достигаются значения параметра ориентации  $\cos^2\theta \approx 0.8$  [7]). Обеспечить повышение степени ориентации частиц в покрытии можно варьированием способа и условий нанесения. Следует отметить, что параметры ориентации частиц в исследованных образцах примерно одинаковы, т. е. характер набухания органоглины и степень интеркаляции полимера и растворителя не оказывают существенного влияния на ориентацию пластин в покрытии.

Монтмориллонит является гидрофильным минералом и отличается значительной склонностью к сорбции воды. Органомодификация монтмориллонита позволяет значительно снизить его гидрофильность и гигроскопичность, однако даже в органоглинах (воздушно-сухих) обычно содержится 2–3% воды [19]. При этом поглощение воды полимерным (лакокрасочным) покрытием — нежелательный процесс, сопровождающийся снижением стойкости покрытия к атмосферным воздействиям и защитных свойств покрытия. Поэтому необходимо оценить возможный вклад органоглины в изменение стойкости покрытия к воздействию влаги. Для этого методом РСА определили структуру свободных пленок композитов — воздушно-сухих (после кондиционирования при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и влажности  $50 \pm 5\%$ ) и после экспозиции в атмосфере 100%-ной влажности в течение 7 сут (рис. 6).

В результате воздействия водяного пара на покрытие с Cloisite Na<sup>+</sup> рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию воздушно-сухого природного монтмориллонита, смещается в малоугловую область

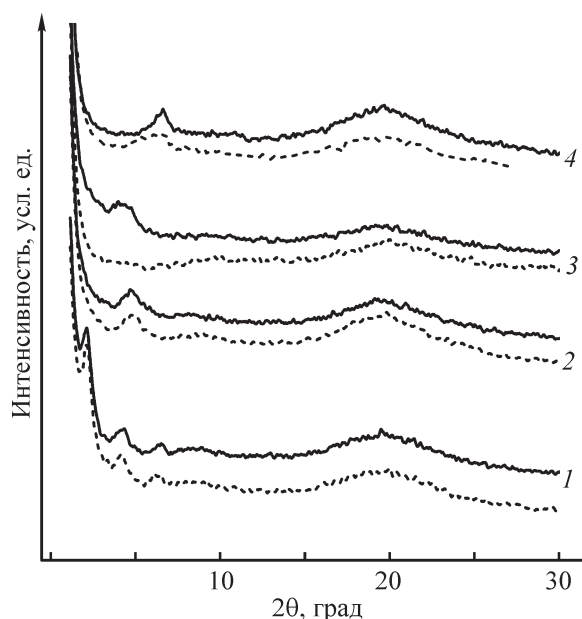


Рис. 6. Дифрактограммы пленок нанокompозитов.

Сплошные линии — исходные воздушно-сухие пленки, штриховые линии — пленки после экспозиции в атмосфере 100%-ной влажности (1 — Cloisite 15A, 2 — Cloisite 30B, 3 — H0.25, 4 — Cloisite Na<sup>+</sup>).

и уширяется, что свидетельствует о разориентации алюмосиликатных пластинок и об увеличении среднего межплоскостного расстояния в тактоидах, т. е. о сорбции воды на активных центрах алюмосиликатной поверхности в межслоевом пространстве и о гидратации межслоевых катионов. Этим же (разориентацией пластинок в результате сорбции воды) объясняется исчезновение базального рефлекса органоглины H0.25 на дифрактограмме соответствующей пленки. По-видимому, содержащиеся в незначительном количестве в органоглине четвертичные аммониевые катионы неравномерно распределены по алюмосиликатным поверхностям; тогда сорбция воды также протекает неравномерно, поэтому при набухании глины нарушается геометрический порядок в тактоиде.

Органоглина Cloisite 15A (содержащая 1.25 ЕКО ПАВ) полностью сохраняет структуру при экспозиции в атмосфере 100%-ной влажности, т. е. сорбция воды глиной незначительна. Органоглина Cloisite 30B (содержащая 1.0 ЕКО ПАВ) также сохраняет структуру, несмотря на большую гидрофильность модификатора. По данным работы [24], глина, содержащая 0.64 ЕКО ПАВ, набухает в воде (межплоскостное расстояние глины увеличивается на  $\sim 2.5 \text{ \AA}$ ).

Таким образом, необходимое условие для исключения избыточной сорбции воды нанокompозитным

покрытием — глина должна быть модифицирована катионным ПАВ в количестве, соответствующем не менее 1 ЕКО исходной глины.

Для оценки стойкости нанокompозитных покрытий к воздействию коррозионно-активной среды провели ускоренные коррозионные испытания погружением в 3%-ный водный раствор NaCl с учетом требований ISO 17872 «Лаки и краски. Руководство по нанесению надрезов на покрытиях металлических панелей для коррозионных испытаний». Продолжительность экспозиции составила 360 ч, толщина покрытий 80–90 мкм. Результаты испытаний показали, что введение органо-модифицированных глин Cloisite 15A и Cloisite 30B способствует повышению стойкости покрытия к воздействию коррозионно-активной среды (в течение испытаний не происходило разрушения покрытия), при этом на образце с покрытием, содержащим органоглину Cloisite 15A, площадь дефектов была меньше. После испытаний образцов с другими органоглинами и эталонного образца (покрытия без органоглины) наблюдалось отслаивание (разрушение) покрытий. Таким образом, при формировании интеркалированного нанокompозита обеспечивается стойкость алкидного покрытия к воздействию коррозионно-активной среды.

## Выводы

Изучена взаимосвязь набухания глин в растворителях и в растворах олигомеров и наноструктуры композитов, формирующихся из них. Значительное набухание органоглины в растворе олигомера является необходимым, но недостаточным условием формирования нанокompозита. При использовании глин, не набухающих в растворе олигомера, формируется традиционный микрокомпозит. Для формирования нанокompозитов из растворов олигомеров необходимо применение органоглин с хорошей совместимостью как с используемой системой растворителей, так и с пленкообразователем, при этом рационален учет набухания органоглины и интеркаляции органических молекул в межслоевое пространство органоглины.

Для обеспечения высокой стойкости алюмосиликатного нанокompозита к воздействию агрессивных сред необходимо использовать органоглины, формирующие в покрытии структуру интеркалированного нанокompозита, при этом на поверхности органоглины все активные центры должны быть закрыты адсорбционным слоем катионного ПАВ (т. е. содержание модификатора должно быть равно или больше емкости катионного обмена исходной глины).



### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Куренков Виктор Владиславович,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3499-1503>  
Пирязев Алексей Андреевич,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4782-1661>  
Герасин Виктор Анатольевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2970-1121>

### Список литературы

- [1] Nasir A., Kausar A., Younus A. A review on preparation, properties and applications of polymeric nanoparticle-based materials // Polym.-Plast. Technol. 2015. V. 54. N 4. P. 325–341. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.958780>
- [2] Šupová M., Gražyna S.M., Karla B. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A review // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3. N 1. P. 1–25. <https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136>
- [3] Герасин В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В., Куличихин В. Г., Карпачева Г. П., Тальрозе Р. В., Кудрявцев Я. В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокompозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 303–332 [Gerasin V. A., Antipov E. M., Karbushev V. V., Kulichikhin V. G., Karpacheva G. P., Talroze R. V., Kudryavtsev Y. V. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: From structural materials to high-tech applications // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. N 4. P. 303–332. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004322>].
- [4] Theng B. K. G. Formation and properties of clay-polymer complexes. Amsterdam: Elsevier, 2012. P. 201–242.
- [5] Харьковская Е. М., Менделеев Д. И., Аулов В. А., Шклярчук Б. Ф., Герасин В. А., Пирязев А. А., Антипов А. Е. Нанокompозиты и высокомолекулярные волокна на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и силикатов. Получение, строение, свойства // Высокомолекуляр. соединения. 2014. Т. 56А. № 1. С. 78–89. <https://doi.org/10.7868/S2308112014010052> [Khar'kova E. M., Mendeleev D. I., Aulov V. A., Shklyaruk B. F., Gerasin V. A., Piryazev A. A., Antipov A. E. Nanocomposites and high-modulus fibers based on ultrahigh-molecular-weight polyethylene and silicates: Synthesis, structure, and properties // Polym. Sci. Ser. A. 2014. V. 56. N 1. P. 72–82. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14010052>].
- [6] Choudalakis G., Gotsis A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review // Eur. Polym. J. 2009. V. 45. N 4. P. 967–984. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027>
- [7] Куренков В. В., Герасин В. А., Королев Ю. М., Пирязев А. А., Менделеев Д. И., Дьячук С. В. Полиэтилен-алюмосиликатные нанокompозиты для защитных покрытий магистральных трубопроводов // Пласт. массы. № 7–8. С. 53–60.
- [8] Heidarian M., Shishesaz M. R. Study on effect of duration of the ultrasonication process on solvent-free polyurethane/organoclay nanocomposite coatings: Structural characteristics and barrier performance analysis // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 126. N 6. P. 2035–2048. <https://doi.org/10.1002/app.34077>
- [9] Verma G., Kaushik A., Ghosh A. K. Comparative assessment of nano-morphology and properties of spray coated clear polyurethane coatings reinforced with different organoclays // Prog. Org. Coat. 2013. V. 76. N 7. P. 1046–1056. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.02.018>
- [10] Malin F., Znoj B., Šegedin U., Skale S., Golob J., Venturini P. Polyacryl–nanoclay composite for anticorrosion application // Prog. Org. Coat. 2013. V. 76. N 10. P. 1471–1476. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.06.004>
- [11] Kowalczyk K., Szychaj T. Epoxy coatings with modified montmorillonites // Prog. Org. Coat. 2008. V. 62. N 4. P. 425–429. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.03.001>
- [12] Salles F., Bildstein O., Douillard J. M., Jullien M., Raynal J., Van Damme H. On the cation dependence of interlamellar and interparticular water and swelling in smectite clays // Langmuir. 2010. V. 26. N 7. P. 5028–5037. <https://doi.org/10.1021/la1002868>
- [13] Ferrage E., Lanson B., Sakharov B. A., Drits V. A. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties // Am. Mineral. 2005. V. 90. N 8–9. P. 1358–1374. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1776>
- [14] Burgentzlé D., Duchet J., Gérard J.F., Jupin A., Fillon B. Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 278. N 1. P. 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.015>
- [15] Bal A., Güçlü G., Acar I., İyim T. B. Effects of urea formaldehyde resin to film properties of alkyd–melamine formaldehyde resins containing organo clay // Prog. Org. Coat. 2010. V. 68. N 4. P. 363–365. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.03.006>

- [16] *Dhirde P. G., Chada V. G., Mallik B. P., Moitra N.* Alkyd-clay nanocomposites for improved anticorrosion and mechanical performance of coating // *Polym Compos.* 2018. V. 39. N 8. P. 2922–2931. <https://doi.org/10.1002/pc.24291>
- [17] *Li J., Ecco L., Fedel M., Ermini V., Delmas G., Pan J.* In-situ AFM and EIS study of a solventborne alkyd coating with nanoclay for corrosion protection of carbon steel // *Prog. Org. Coat.* 2015. V. 87. P. 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.06.003>
- [18] Куренков В. В., Герасин В. А. Модификация лакокрасочных покрытий введением органомонтмориллонитов // *Хим. пром-сть сегодня.* 2018. Т. 1. С. 4–11.
- [19] Герасин В. А., Бахов Ф. Н., Мерекалова Н. Д., Королев Ю. М., Фишер Н. Р., Антипов Е. М. Структура формирующихся на Na<sup>+</sup>-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // *Высокомолекуляр. соединения.* 2005. Т. 47А. № 9. С. 1635–1651 [*Gerasin V. A., Bakhov F. N., Merekalova N. D., Korolev Y. M., Fischer H. R., Antipov E. M.* Structure of surfactant layers formed on Na<sup>+</sup>-montmorillonite and compatibility of the modified clay with polyolefins // *Polym. Sci. Ser. A.* 2005. V. 47. N 9. P. 954–967].
- [20] *Ho D. L., Glinka C. J.* Effects of solvent solubility parameters on organoclay dispersions // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. N 6. P. 1309–1312. <https://doi.org/10.1021/cm0217194>
- [21] *Moraru V. N.* Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media // *Appl. Clay Sci.* 2001. V. 19. N 1. P. 11–26. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00053-9](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00053-9)
- [22] *Ho D. L., Briber R. M., Glinka C. J.* Characterization of organically modified clays using scattering and microscopy techniques // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. N 5. P. 1923–1931. <https://doi.org/10.1021/cm0008617>
- [23] *Connolly J., van Duijneveldt J. S., Klein S., Pizzey C., Richardson R. M.* Effect of surfactant and solvent properties on the stacking behavior of non-aqueous suspensions of organically modified clays // *Langmuir.* 2006. V. 22. N 15. P. 6531–6538. <https://doi.org/10.1021/la0609219>
- [24] *Hu Z., He G., Liu Y., Dong C., Wu X., Zhao W.* Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite // *Appl. Clay Sci.* 2013. V. 75. P. 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.004>
-

**СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНОМ  
С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОГО КОМПОНЕНТА  
РЕАКТИВНОГО ТОПЛИВА ИЛИ ЖИДКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО НОСИТЕЛЯ  
ВОДОРОДА**

© Н. М. Максимов, П. С. Солманов, А. В. Моисеев, Ю. В. Еремина,  
Е. О. Жилкина, В. В. Тимошкина, С. П. Веревкин, **А. А. Пимерзин**

Самарский государственный технический университет,  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244  
E-mail: maximovnm@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 сентября 2020 г.  
После доработки 20 февраля 2020 г.  
Принята к публикации 1 марта 2021 г.

*Изучены особенности проведения процесса экстракции нежелательных компонентов из легкого газойля каталитического крекинга с использованием N-метилпирролидона. Выбраны условия проведения экстракции, установлено влияние соотношения растворителя и сырья на результаты процесса. Показано, что область малых соотношений растворитель:сырье является благоприятной для получения высококонцентрированных экстрактов с целью дальнейшего получения из них жидкого органического носителя водорода. Соотношение растворитель:сырье 0.75:1.00 может быть рекомендовано для получения высокоплотного компонента реактивных топлив.*

Ключевые слова: *экстракционная очистка; N-метилпирролидон, рафинат*  
DOI: 10.31857/S0044461821040101

Высокую глубину переработки нефти на современных нефтеперерабатывающих заводах обеспечивает переработка тяжелого и остаточного нефтяного сырья в деструктивных процессах, включающих как термические (висбрекинг, коксование, пиролиз), так и термокаталитические процессы (каталитический крекинг, гидрокрекинг) [1]. Доля деструктивных гидрогенизационных процессов постепенно возрастает в общем объеме вторичных процессов, однако существенные капитальные и эксплуатационные затраты ограничивают их развитие, поэтому основным типом реакций, реализуемых в деструктивных процессах и приводящих к получению набо-

ра компонентов товарных топлив, является диспропорционирование по водороду [2]. Это приводит к необходимости проведения глубокой гидроочистки получаемых полупродуктов [3]. Исключением не являются и дизельные фракции, включающие как прямогонные дизельные фракции, так и газойли вторичного происхождения, например, легкий газойль каталитического крекинга и легкий газойль замедленного коксования. Газойли вторичного происхождения отличаются от прямогонных фракций, как правило, более высоким содержанием азоторганических соединений, моно- и полициклических ароматических углеводородов [4].

Вовлечение до 20 об% вторичных газойлей в существующие схемы переработки дизельных фракций является традиционной практикой и в настоящее время позволяет получать дизельное топливо с содержанием серы менее  $10 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ , однако прогнозные оценки показывают, что доля вторичных газойлей может возрасти до 40 и даже 70 об%, что практически потребует принципиально новых технологических решений [5]. В частности, технологически отработанные приемы ужесточения процесса даже на высокоактивных катализаторах не позволят решить данную задачу. При ужесточении режима процесса получить дизельное топливо с заданным содержанием серы можно практически из сырья любого качества, однако в данной ситуации основной проблемой становится наличие в составе сырья ароматических углеводородов, гидрирование которых до моноциклических ароматических углеводородов в условиях традиционного процесса гидроочистки (пусть даже в максимально жестких условиях) не позволяет получить товарное топливо, характеризующееся уровнем цетанового числа, соответствующим нормативно-технической документации [6].

Первыми с данной проблемой столкнулись нефтепереработчики США еще в 80-е годы XX века при повсеместном вводе в эксплуатацию установок каталитического крекинга с псевдооживленным слоем катализатора, что вынудило правительство временно снизить законодательно установленные требования к показателю качества «цетановое число» товарного дизельного топлива [7]. Существуют два различных пути решения проблемы получения высокоцетанового товарного топлива. Первым и логичным кажется разработка катализаторов, обладающих повышенной кислотностью и, как следствие, крекирующей функцией в реакциях раскрытия гидрированных циклов. Однако оценка группового состава дизельного топлива приводит к пониманию того, что катализаторы такого рода в силу ограниченных возможностей молекулярно-ситового отбора либо будут малоэффективны в отношении крекинга циклов, либо будут приводить к значительному крекингу парафиновых углеводородов, во многом определяющих уровень цетанового числа получаемого дизельного топлива.

Существует ряд работ по данному направлению [6, 7], однако практическое применение полученных результатов ограничивается более низкими, чем в традиционном процессе гидроочистки, выходами компонента дизельного топлива при сохраняющемся уровне затрат на переработку. Альтернативным вариантом решения проблемы является использо-

вание процессов выделения ароматических углеводородов либо из сырья, либо из продуктов процесса гидроочистки [8]. Более целесообразным является выделение ароматических углеводородов совместно с азоторганическими соединениями и смолами до процесса гидроочистки. Данный подход продиктован существенным улучшением условий процесса гидроочистки как за счет удаления ингибиторов процесса гидродесульфуризации и предшественников моноциклических ароматических углеводородов и гибридных структур, так и за счет уменьшения объема сырья, вовлекаемого в сам процесс [4]. Следствием является возможность проведения при более мягких условиях процесса гидроочистки, что влечет за собой как снижение эксплуатационных затрат, так и увеличение выхода целевого продукта. Выделенный в виде экстракта концентрат ароматических углеводородов является перспективным сырьем процесса получения компонентов высокоплотных реактивных топлив [9] и потенциально крупнотоннажного продукта — жидкого органического носителя водорода, применение которого возможно в значительном числе способов накопления, хранения, передачи энергии, ее генерирования на мобильных и автономных объектах, в том числе в условиях, в которых применение традиционных источников энергии неприемлемо по технологическим или экологическим соображениям [10,11].

Результаты анализа литературных данных по вопросу экстракции нежелательных соединений дизельных фракций сведены в табл. 1.

Работы по экстракции компонентов селективными растворителями из дизельных фракций немногочисленны. В качестве сырья в данных исследованиях использованы легкий газойль замедленного коксования, широкие нефтяные фракции, гидроочищенное дизельное топливо, прямогонные дизельные фракции, легкий газойль висбрекинга, гидродепарафинированные дизельные фракции, работы по экстракции ароматических соединений с использованием в качестве сырья легкого газойля каталитического крекинга отсутствуют. В качестве растворителей авторы использовали ацетонитрил, N-метилпирролидон, 2-метоксизтанол, метилцеллозольв, N,N-диметилформамид, 1,3-диоксан, 1,4-диоксан, ацетон, фуран, фенол, диметилсульфоксид. Соотношение растворитель:сырье варьировалось от 0.5:1.0 до 6.0:1.0. В качестве неполярного компонента, регулирующего селективность извлечения компонентов (антирастворителя), использовали пентан, воду (1–20 мас%), гептан, ундекан, нефрас. Показано, что в случае использования N-метилпирролидона в большинстве случаев удается

**Таблица 1**  
Исследования экстракции нежелательных соединений дизельных фракций

Сырье	Растворитель (соотношение, мас%)	Соотношение смешанный растворитель:сырье	Полученные результаты, выводы	Литературный источник
Легкий газойль замедленного коксования (196–348°C)	Ацетонитрил-пентан (1:0.8)	1.0:1.0; 0.8:1.0; 0.6:1.0; 0.5:1.0	Улучшение показателей качества полученного рафинага по сравнению с исходным сырьем. Оптимальным признано соотношение растворитель:сырье = 0.8:1.0	[12]
Широкая нефтяная фракция западносибирских нефтей (150–360°C; 315–360°C)	N-Метилпирролидон	0.5:1.0; 1.5:1.0; 2.5:1.0 об.	При температуре процесса 20°C наиболее целесообразно соотношение растворитель:сырье 1.5/1.0 об., при этом достигается удаление 42.81 отн% серы	[13]
Гидроочищенное дизельное топливо (213–360°C)	2-Метоксиэтанол:пентан (5:1)	6.0:1.0	Общее содержание ароматических углеводородов может быть снижено с 25 до 10–11 мас%, а содержание серы — с 0.045 до 0.02 мас%. Показана возможность проведения процесса с использованием роторно-дискового контактора	[14]
Прямогонная фракция (302–354°C) нефти Анастасиевско-Троицкого месторождения	Метицеллозоль (в том числе 5 мас% воды):пентан (4:1)	5.0:1.0	Использование данной системы позволяет снизить содержание сульфидирующих с 30 до 18 мас% и получить трансформаторное масло, соответствующее требованиям нормативно-технической документации	[15]
Прямогонные фракции (279–366°C, 278–384°C и 290–397°C)	N-Метилпирролидон:ундекан (2.0:0.3; 2.5:0.4), метицеллозоль	2.0–3.0:1.0	Использование ундекана позволяет более селективно удалять ароматические соединения, улучшать условия регенерации растворителя за счет образования азеотропной смеси N-метилпирролидон–ундекан. В полученном рафинаге содержание ароматических углеводородов не превышало 10 мас%, при проведении экстракции происходило снижение содержания серы в 2.5 раза	[16]
Прямогонные фракции (260–350°C, 280–350°C и 300–350°C)	N-Метилпирролидон	1.0–1.2:1.0	Использование N-метилпирролидона позволяет после компандирования легкой части и рафинага тяжелой части прямой дизельной фракции получить дизельное топливо в соответствии с требованиями спецификации класса 3 согласно Техническому регламенту	[17]
Прямогонная фракция (278–360°C)	N-Метилпирролидон:вода (1 мас%)	1.0–3.0:1.0	При использовании данной системы из получаемого рафинага при умеренных значениях параметров процесса гидроочистки могут быть получены компоненты дизельных топлив классов 4 и 5 согласно Техническому регламенту	[18]

Таблица 1 (продолжение)

Сырье	Растворитель (соотношение, мас%)	Соотношение смешанный растворитель:сырье	Полученные результаты, выводы	Литературный источник
Прямогонная фракция (299–351 °С): легкий газойль висбрекинга (180–300 °С) = 70:30	N,N-Диметилформамид	1.0:1.0	Получаемый рафинат может использоваться для выпуска низкозаствывающего компонента товарного дизельного топлива после депарафинизации, а полученный экстракт — для снижения вязкости котельного топлива	[19]
Прямогонная фракция (270–360 °С)	1,3-Диоксан, 1,4-диоксан, ацетон, фуран	2.0:1.0	Использование ацетона дает наилучшие результаты как по качеству получаемых продуктов, так и по разделению продуктов экстракции. Фуран имеет трудности при хранении, хотя позволяет получить продукт хорошего качества, но в процессе возникают потери целевого продукта с растворителем. Наиболее эффективны использованные диоксаны, при этом с технологической точки зрения более эффективен 1,4-диоксан, так как имеет наибольшую плотность, что облегчает разделение продуктов экстракции	[20]
Прямогонная (НК–250 °С, 250–КК °С), гидро-депарафинированная фракция	N,N-Диметилформамид, N-метилпирролидон	1.0-2.0:1.0	Увеличение цетанового индекса на 7 пунктов для рафината ПДФ	[21]
Прямогонная фракция (299–350 °С)	N-Метилпирролидон, N-метилпирролидон + фенол, фенол, N-метилпирролидон + фенол + H <sub>2</sub> O, N-метилпирролидон + H <sub>2</sub> O + гептан, N-метилпирролидон + H <sub>2</sub> O + нефрас, диметилаульфоксид + нефрас	1.0–1.5:1.0	Наиболее эффективно применение в качестве селективного растворителя N-метилпирролидона. Применение N-метилпирролидона при одноступенчатой очистке атмосферного газойля в соотношении к сырью 1:1 мас. позволило снизить содержание азота более чем в 3 раза, серы — в 1.5 раза и полициклических аренов — в 7.5 раза	[22]
Легкий газойль замедленного коксования (171–334 °С)	N,N-Диметилформамид + H <sub>2</sub> O (8%), N-метилпирролидон + H <sub>2</sub> O (8%), фенол + H <sub>2</sub> O (8%)	0.5–1.0:1.0	Использование безводного N-метилпирролидона позволяет получить рафинат более высокого качества, чем в случае использования N,N-диметилформамида и фенола	[23]

достичь наилучших результатов, однако повышение селективности процесса требует применения неполярных антирастворителей. Очевидно, что по технологическим соображениям уже существующих установок селективной очистки таким антирастворителем может выступать вода.

Цель работы — исследование процесса экстракции ароматических углеводородов из состава легкого газойля каталитического крекинга с использованием в качестве экстрагента системы, включающей *N*-метилпирролидон в качестве селективного растворителя и воду в качестве антирастворителя.

### Экспериментальная часть

В качестве сырья процесса использовали легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) установки Г-43-107 с форсированным кипящим слоем ОАО «Уфимский НПЗ» (табл. 2), *N*-метилпирролидон (ТУ 2633-036-44493179-99, АО «ЭКОС-1») и воду дистиллированную (получена с использованием дистиллятора Simax). Исследования проведены при соотношениях (*N*-метилпирролидон + H<sub>2</sub>O):ЛГКК (0.30–1.25):1 и содержании дистиллированной воды в составе растворителя 10 мас% (на *N*-метилпирролидон).

Экстракцию ароматических углеводородов из состава легкого газойля каталитического крекинга выполняли методом одностадийной экстракции при температуре 40°C в стеклянном экстракторе с мешалкой (50–70 об·мин<sup>-1</sup>) (рис. 1).

Контактирование сырья и растворителя обеспечивали в течение 30 мин, после чего проводили отстаивание фаз при температуре экстракции в течение 15 мин. Осторожно сливали отделившуюся экстракционную фазу в предварительно взвешенную колбу. Оставшуюся рафинатную фазу сливали во вторую взвешенную колбу. Рафинатную и экстракционную фазы отмывали от растворителя в делительных воронках 4–5 раз, приливая по 200–250 мл дистиллированной воды.

Для полученных продуктов определяли выходы (гравиметрически по привесу колб, с учетом потерь), пикнометрически плотность по ГОСТ 3900–85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности», содержание серы и азота на элементном анализаторе Multi EA 5000, Analytik Jena GmbH методом некаталитического сжигания с последующим детектированием на УФ-флуоресцентном и хемилуминесцентном детекторах (методики ASTM D-5453-16-1 «Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence»,

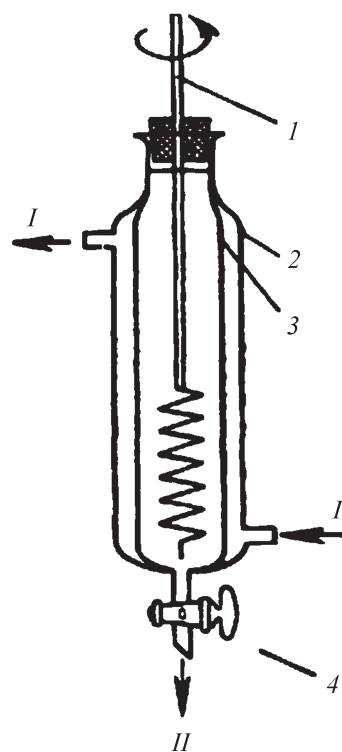


Рис. 1. Схема цилиндрического стеклянного экстрактора.

1 — мешалка, 2 — рубашка для теплоносителя, 3 — экстрактор, 4 — сливной кран; I — теплоноситель; II — последовательный слив полученных экстракционного и рафинатного растворов в колбу.

ASTM D-4629-12 «Standard test method for trace nitrogen in liquid petroleum hydrocarbons by syringe/inlet oxidative combustion and chemiluminescence detection»), ароматических углеводородов на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 [24].

### Обсуждение результатов

Выход и плотность получаемых рафинатов изменяются линейно и антибатно (табл. 2) (коэффициент детерминации  $R^2 = 0.9813$  и  $R^2 = 0.9922$ ) с изменением соотношения растворитель:сырье.

Максимальный выход рафината обеспечивается при соотношении массового содержания растворитель:сырье 0.3:1.0 и составляет более 92.0 мас%, минимальное значение достигнуто при соотношении массового содержания растворитель:сырье 1.25:1.00 и составило 44.6 мас% (рис. 2). Плотности полученных рафинатов варьировались в интервале значений 0.931–0.908 г·см<sup>-3</sup>. Наибольшие относительные снижения плотности были зафиксированы при переходах от соотношения массового содержания 0.75:1.00

**Таблица 2**  
Состав сырья и получаемых продуктов

Сырье (продукт)	Выход,* мас.%	Плотность, г·см <sup>-3</sup>	Содержание, мас.%				Содержание азота, млн <sup>-1</sup>	
			серы	моноциклические ароматические углеводороды	бициклические ароматические углеводороды	трициклические ароматические углеводороды		сумма полициклических ароматических углеводородов
Легкий газойль каталитического крекинга	—	0.934	0.410	41.67	30.91	4.09	35.00	640
Рафинат селективной очистки (0.30:1.00)**	92.0	0.931	0.331	41.67	26.33	3.78	30.11	409
Рафинат селективной очистки (0.50:1.00)	86.6	0.931	0.310	44.70	27.85	3.34	31.19	522
Рафинат селективной очистки (0.75:1.00)	68.4	0.926	0.285	46.67	25.18	3.26	28.43	374
Рафинат селективной очистки (1.00:1.00)	55.8	0.917	0.266	46.55	25.17	3.02	28.19	265
Рафинат селективной очистки (1.25:1.00)	44.6	0.908	0.230	45.02	24.16	2.95	27.11	206
Экстракт селективной очистки (0.30:1.00)***	8.0	—	1.352	—	—	—	—	3320
Экстракт селективной очистки (0.50:1.00)3	13.4	—	1.091	—	40.13	6.93	47.06	1410
Экстракт селективной очистки (0.75:1.00)	31.6	0.966	0.682	33.67	46.05	4.47	50.53	1240
Экстракт селективной очистки (1.00:1.00)	44.2	0.938	0.583	42.06	34.44	7.51	41.96	1147
Экстракт селективной очистки (1.25:1.00)	55.4	0.958	0.562	38.21	33.48	4.82	38.30	986

\* С точностью до 0.05 мас.%.  
 \*\* Соотношение (N-метилпирролидон + H<sub>2</sub>O):легкий газойль каталитического крекинга.  
 \*\*\* Для некоторых анализов количества полученного продукта было недостаточно.



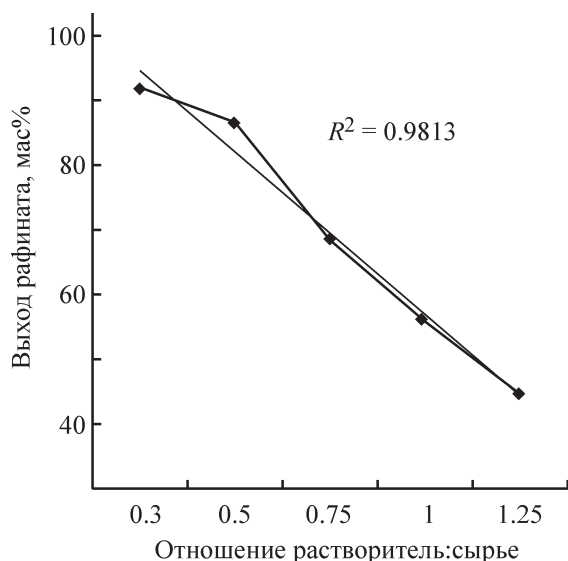


Рис. 2. Выход рафинатов в зависимости от соотношения массового содержания растворитель:сырье.

к 1.00:1.00 и 0.75:1.00 к 1.00:1.00, они составили  $0.009 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Сравнение плотностей полученных рафинатов с плотностями товарных дизельных топлив (ГОСТ Р 52368–2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия») позволяет заключить, что получение из них топлив в соответствии с указанной нормативно-технической документацией даже при проведении гидроочистки возможно, по-видимому, при вовлечении рафината в переработку в объеме не более 60–70 мас%.

По мере увеличения соотношения растворитель:сырье с 0.3:1.0 до 1.25:1.0 происходит закономерное снижение содержания серы, которое в интервале значений 0.310–0.230 мас% коррелирует с плотностью исследуемого продукта ( $R^2 = 0.9834$ ) (рис. 3), что свидетельствует о наличии серы преимущественно в составе гетероциклических конденсированных соединений [25].

Зависимость содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и азоторганических соединений в составе рафината от соотношения растворитель:сырье носила немонокотный характер при максимальных значениях содержания ПАУ и азоторганических соединений при соотношениях массового содержания растворитель:сырье 0.50:1.00 и 0.75:1.00 соответственно.

Максимальный выход экстракта обеспечивает при соотношении растворитель:сырье 1.25:1.0 и составляет более 55.4 мас%, минимальное значение достигнуто при соотношении массового содержания растворитель:сырье 0.3:1.00 и составило 8.0 мас%. Плотности полученных экстрактов варьировались в

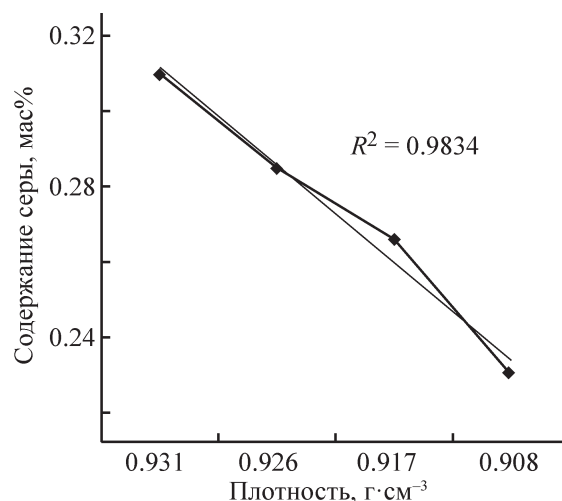


Рис. 3. Содержание серы в полученных рафинатах в зависимости от их плотности.

интервале значений  $0.938\text{--}0.966 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Наибольшее увеличение плотности было зафиксировано при соотношении массового содержания 0.75:1.00, что, по-видимому, соответствует условию наиболее полной экстракции ароматических углеводородов. Следует отметить различное положение максимумов экстракции бициклических ароматических углеводородов (БАУ) и трициклических ароматических углеводородов (ТАУ): извлечение БАУ более эффективно протекает при соотношении массового содержания 0.75:1.00, ТАУ — при соотношении массового содержания 1.0:1.0. Изменение содержания азота в рафинате носило монотонно убывающий характер. В процессе экстракции удалось достичь максимального снижения плотности исходного ЛГКК на 3 отн%, снижения содержания серы на 44 отн%, ПАУ — на 23 отн%, азота — на 68 отн%.

На основе проведенных экспериментов могут быть рекомендованы следующие соотношения массового содержания растворитель:сырье: для получения высокоцетанового компонента дизельного топлива в процессе гидроочистки (с вовлечением до 60–70% на сырье установки гидроочистки) и высокоплотного компонента реактивных топлив — 0.75:1.00, для получения высококонцентрированного жидкого органического носителя водорода — 0.3–0.5:1.0.

## Выводы

Показано, что область малых соотношений растворитель:сырье является благоприятной для получения высококонцентрированных экстрактов с целью дальнейшего получения из них жидкого органического носителя водорода. Для получения высокоцетанового

компонента дизельного топлива в процессе гидроочистки (с вовлечением до 60-70% на сырье установки гидроочистки) и высокоплотного компонента реактивных топлив может быть рекомендовано соотношение массового содержания растворитель:сырье 0.75:1.00.

### Конфликт интересов

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

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220 от 9 апреля 2010 г. Грант № 14.Z50.31.0038 от 20.02.2017.

### Информация о вкладе авторов

Н. М. Максимов, С. П. Веревкин и А. А. Пимерзин разработали методику эксперимента; Н. М. Максимов провел сбор данных литературы и оформил литературный обзор; П. С. Солманов и А. В. Моисеев провели экстракцию ароматических углеводородов; Ю. В. Еремина, Е. О. Жилкина и В. В. Тимошкина провели определение содержания серы, азота и ароматических углеводородов в полученных экстрактах и рафинатах; Н. М. Максимов внес основной вклад в написание раздела «Обсуждение результатов».

### Информация об авторах

Максимов Николай Михайлович, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5546-9274>

Солманов Павел Сергеевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8952-506X>

Моисеев Алексей Вячеславович,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3946-9258>

Еремина Юлия Владимировна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9429-4497>

Жилкина Евгения Олеговна, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5739-8118>

Тимошкина Виктория Владимировна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1373-2476>

Веревкин Сергей Петрович, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>

Пимерзин Андрей Алексеевич, д.х.н., проф.  
(04.10.1956–17.07.2020),  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8988-4652>

### Список литературы

- [1] Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. Ч. 2. Деструктивные процессы. М.: Химия: КолосС, 2007. С. 63–144.
- [2] Рябов В. Д. Химия нефти и газа. М.: Изд-во «Техника», 2004. С. 171–233.
- [3] Алиев Р. Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М.: ВНИИ НП, 2010. С. 74–134.
- [4] Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 1–68.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- [5] Максимов Н. М., Томина Н. Н., Солманов П. С., Пимерзин А. А. Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы: потенциал и перспективы применения в процессе гидроочистки легкого газойля каталитического крекинга // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 4. С. 477–484 [Maximov N. M., Tomina N. N., Solmanov P. S., Pimerzin A. A. Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Potential and prospects for use in hydrotreating of light cycle oil from catalytic cracking // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 4. P. 574–581.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427217040139>].
- [6] Arribas M. A., Corma A., Diaz-Cabanas M. J., Martinez A. Hydrogenation and ring opening of tetralin over bifunctional catalysts based on the new ITQ-21 zeolite // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 273. P. 277–286.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.051>
- [7] Cooper B. H., Donniss B. B. L. Aromatic saturation of distillates: An overview // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 137. P. 203–223.  
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00258-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00258-8)
- [8] Гайле А. А., Верещагин А. В., Клементьев В. Н. Облагораживание дизельных и судовых топлив экстракционными и комбинированными методами. Часть 2. Использование органических растворителей в качестве экстрагентов (обзор) // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 5. С. 547–559.  
<https://doi.org/10.1134/S0044461819040017>  
[Gaile A. A., Vereshchagin A. V., Klement'ev V. N. Refining of diesel and ship fuels by extraction and combined methods. Part 2. Use of organic solvents as extractants // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 5. P. 583–595.  
<https://doi.org/10.1134/S107042721905001X>].
- [9] Ахметов А. В., Осипенко А. Г., Аминев Т. Р., Кагулев А. А., Ахметов А. Ф. Групповой анализ углеводородов как компонентов реактивных топлив для сверхзвуковой авиации // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2013. № 8. С. 5–8.
- [10] Пат. РФ 2699629 (опубл. 2019). Жидкий органический носитель водорода, способ его получения и водородный цикл на его основе.

- [11] Пат. РФ 2725230 (опубл. 2020). Жидкий органический носитель водорода, способ его получения и водородный цикл на его основе.
- [12] *Yusif-Zadeh A. A., Gurbanov A. Sh.* Multistage extracyion of cocking gasoil to produse a component of diesel fuel // *Theoret. Appl. Sci.* 2018. V. 68. N 12. P. 49–52. <https://doi.org/10.15863/TAS.2018.12.68.9>
- [13] *Колбин В. А., Дезорцев С. В., Теляшев Э. Г., Креймер М. Л., Ахметов А. Ф.* Экстракционное облагораживание тяжелого компонента дизельного топлива N-метилпирролидоном // *Башкир. хим. журн.* 2016. Т. 23. № 1. С. 3–6.
- [14] *Гайле А. А., Залищевский Г. Д., Семенов Л. В., Хадарцев А. Ч., Варшавский О. М., Федянин Н. П.* Экстракция ароматических углеводородов из гидроочищенной дизельной фракции 2-метоксиэтанолом в присутствии пентана // *ЖПХ.* 2004. Т. 77. № 4. С. 571–575 [*Gaile A. A., Zalishchevskii G. D., Semenov L. V., Khadartsev A. Ch., Varshavskii O. M., Fedyanin N. P.* Extraction of aromatic hydrocarbons from hydrofined diesel fraction with 2-methoxyethanol in the presence of pentane // *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. V. 77. N 4. P. 566–570. <https://doi.org/10.1023/B:RJAS.0000038668.62099.50>].
- [15] *Гайле А. А., Дюрик Н. М., Семенов Л. В., Чаговец А. Н., Усталов А. В., Колдобская Л. Л., Степанова Г. Ф.* Получение основы трансформаторного масла экстракционной очисткой фракции 300–350°C малопарафинистой нефти // *ЖПХ.* 2003. Т. 76. № 1. С. 146–149 [*Gaile A. A., Dyurik N. M., Semenov L. V., Chagovets A. N., Ustalov A. V., Koldobskaya L. L., Stepanova G. F.* Preparation of transformer oil body by extraction refining of 300–500°C fraction of low-paraffinicity oil // *Russ. J. Appl. Chem.* 2003 V. 76. N 1. P. 140–143. <https://doi.org/10.1023/A:1023372623276>].
- [16] *Гайле А. А., Сомов В. Е., Залищевский Г. Д., Кайфаджян Е. А., Колдобская Л. Л.* Экстракционная очистка атмосферного газойля N-метилпирролидоном // *ЖПХ.* 2006. Т. 79. № 4. С. 599–604. [*Gaile A. A., Somov V. E., Zalishchevskii G. D., Kaifadzhyan E. A., Koldobskaya L. L.* Extractive refining of atmospheric gas oil with N-methylpyrrolidone // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 4. P. 590–595. <https://doi.org/10.1134/S1070427206040161>].
- [17] *Анназов А. Ю., Пыхалова Н. В., Баламедова У. А.* Получение высококачественных дизельных топлив методом жидкостной экстракции // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. № 2. С. 71–73.
- [18] *Шишкин С. Н., Гайле А. А., Бакаушина Д. А., Кузичкин Н. В.* Комбинированный процесс экстракции-гидроочистки дизельных топлив // *Материалы Междунар. науч. конф. «Ресурсосбережение в химической технологии»*, 2012. С. 113–115.
- [19] *Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Снецов Е. А.* Экстракционная очистка смеси атмосферного газойля и легкого газойля висбрекинга диметилформамидом // *Изв. СПбГТИ (ТУ).* 2015. № 31. С. 72–74.
- [20] *Исмаилова С. С.* Эффективность экстрагентов депарафинизации дизельного топлива // *Наука, техника и образование.* 2018. № 2 (43). С. 17–22.
- [21] *Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Снецов Н. В.* Экстракционная очистка прямогонной и депарафинированной фракций атмосферного газойля установки Л-24-10/2000 // *Нефтеперераб. и нефтехимия.* 2015. № 10. С. 6–11.
- [22] *Камешков А. В., Гайле А. А., Кузичкин Н. В., Хасанова А. А.* Экстракционная очистка атмосферного газойля смешанными экстрагентами экстракционными системами, включающими неполярный растворитель // *Нефтеперераб. и нефтехимия.* 2015. № 12. С. 3–6.
- [23] *Gaile A. A., Chistyakov V. N., Koldobskaya L. L., Kolesov V. V.* Diesel fuel production by extraction purification of delayed-coking light gasoil // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 2011. V. 47. P. 172. <https://doi.org/10.1007/s10553-011-0277-0>
- [24] *Сирюк А. Г., Зимина К. И.* Количественное определение некоторых ароматических углеводородов по ультрафиолетовым спектрам поглощения // *ХТТМ.* 1963. № 2. С. 52–56.
- [25] *Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Титов В. И.* Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск: Наука, 1983. С. 181–205.

## СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В МЕТАНОЛ

© В. И. Савченко<sup>1</sup>, А. В. Озерский<sup>1,2</sup>, И. Г. Фокин<sup>1</sup>, А. В. Никитин<sup>1,2</sup>,  
В. С. Арутюнов<sup>1,2,3</sup>, И. В. Седов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,  
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
факультет фундаментальной физико-химической инженерии,  
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51

E-mail: ilia@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 8 июня 2020 г.

После доработки 14 января 2021 г.

Принята к публикации 3 февраля 2021 г.

*Рассмотрены различные варианты организации технологического процесса прямого окисления природного газа в метанол: проточный, с распределенной подачей окислителя по длине реактора, циркуляционный. Для каждого из рассмотренных вариантов организации процесса рассчитан выход метанола, а также параметры, при которых образующийся сдувочный газ можно использовать в качестве топлива. Определена оптимальная кратность рециркуляции в циркуляционном процессе.*

Ключевые слова: природный газ; метан; парциальное окисление; метанол; монооксид углерода; водород

DOI: 10.31857/S0044461821040113

Одной из важнейших целей газохимии является создание эффективных методов прямого, без промежуточного получения синтез-газа, превращения основного компонента природного газа — метана в востребованные химические продукты [1, 2]. К таким методам относится прямое некаталитическое окисление метана в метанол, протекающее в газовой фазе при повышенных давлениях. Процесс прямого окисления метана протекает при повышенных давлениях от 4 МПа, невысокой начальной концентрации кислорода и температурах 450–550°C в трубчатых реакторах с последующим охлаждением газожидкостной смеси и отделением жидких продуктов, из которых ректификацией выделяют метанол. Технология проста и привлекательна как возможное решение проблемы переработки природного газа небольших месторождений и для обеспечения метанолом-ингибитором гидратообразования удаленных промыслов. Главный недостаток процесса — низкая конверсия метана за проход через реактор и соответственно не-

высокий выход метанола в расчете на пропущенный природный газ. Этот недостаток в значительной мере сдерживает практическое внедрение процесса.

К настоящему времени предложены различные варианты повышения конверсии метана за проход через реактор, из которых наибольший интерес представляют дробная подача окислителя в несколько секций реакционного аппарата с промежуточным охлаждением смеси между секциями и рециркуляция реакционного газа после выделения из него жидкофазных продуктов. В литературе обсуждались достигаемые при этом технологические показатели процесса, но внимание в основном акцентировалось на выходе метанола в расчете на пропущенный природный газ [3]. В то же время целесообразно сравнить различные варианты технологического оформления процесса и по таким показателям, как потребление дорогостоящего окислителя — кислорода, если процесс проводится с его использованием или использованием обогащенного кислородом воздуха, затраты на рециркуляцию, габа-

риты реакционного аппарата, количество и топливные характеристики сбрасываемого газа. Последний показатель особенно важен при сравнении различных вариантов организации процесса, так как возможность использовать отработанный газ в качестве топлива для энергетических установок промышленного и коммунально-бытового применения может существенно компенсировать затраты на потребляемый природный газ.

Цель работы — сравнение различных вариантов организации процесса прямого окисления метана по выходу метанола и по топливным характеристикам сдувочного газа.

### Экспериментальная часть

В связи с тем, что в проточном процессе и в процессе с дробной подачей окислителя конверсия метана остается невысокой, целесообразно оценить возможность получения наряду с метанолом сдувочного газа. При этом получаемый газ должен обладать топливными характеристиками, позволяющими использовать его либо в качестве топлива для газопоршневых двигателей, либо в качестве горючего газа промышленного и коммунально-бытового назначения. В первом случае требования к качеству топливного газа задаются производителями газопоршневых двигателей и могут различаться в зависимости от типа и конструкции двигателя. По данным [4], типовые требования, предъявляемые к топливному газу для газопоршневых двигателей:

- минимальное содержание метана — 70%,
- плотность газа — 0.7–1.2 кг·м<sup>-3</sup>,
- метановое число (МЧ) — не менее 52,
- низшая теплота сгорания ( $Q_n$ ) — 30–36 МДж·м<sup>-3</sup>.

Требования к газам коммунально-бытового назначения определяются ГОСТ 5542–2014.\*

Ранее были предложены следующие варианты технологического оформления процесса парциального окисления метана [3]: проточный процесс (рис. 1), проточный процесс с дробной подачей окислителя в несколько точек реактора и промежуточным охлаждением реакционной смеси между секциями реактора (рис. 2), циркуляционный процесс (рис. 3).

Особенности, возможные области практического применения, преимущества и недостатки каждого из представленных выше вариантов в настоящее время известны и описаны в [3]. Например, проточный процесс и проточный процесс с дробной подачей окислителя наиболее просты с технологической точ-

\* ГОСТ 5542–2014. Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения.

ки зрения, но не способны обеспечить конверсию природного газа выше 10%.

Возможность организации циркуляционного процесса и экономически целесообразный коэффициент рециркуляции определяются в первую очередь соотношением цен кислорода и природного газа для выбранных условий производства метанола. Необходимо также оценивать, при каких условиях снижение удельных затрат на природный газ компенсирует, помимо стоимости кислорода, повышение капитальных и энергетических затрат на организацию циркуляции и производства кислорода.

Целесообразно сравнить различные варианты организации процесса по таким технологическим показателям, как удельный расход природного газа и кислорода на единицу получаемого метанола, кратность циркуляции, габариты реактора, объем, состав и энергетические показатели сдувочного газа (метановое число, низшая теплота сгорания).

Удобным инструментом определения характеристик процесса при различных режимах и вариантах его технологического оформления является моделирование. Кинетическое моделирование процесса проводили для условий адиабатического реактора идеального вытеснения с начальной температурой в реакторе 480°C. Площадь внутреннего сечения реактора была принята равной 100 см<sup>2</sup>, потери тепла через стенки реактора — 200 Дж·см<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Расчеты проводили на основе пакета программ Chemical Workbench, модель адиабатического реактора идеального вытеснения Plug flow reactor (Subtype: Q).\*\* Использовали кинетическую модель, предложенную в работах [5, 6], поскольку в [7] было показано ее удовлетворительное соответствие экспериментальным результатам. В расчетах не учитывали образование и выход таких второстепенных продуктов процесса, как этанол, ацетальдегид, карбоновые кислоты, суммарный выход которых не превышает 1% от общего выхода продуктов и не влияет на оценку эффективности различных вариантов процесса. Низшую теплоту сгорания (это технический термин, есть еще высшая) рассчитывали по ГОСТ 31369–2008.\*\*\* Расчеты метанового числа были проведены с использованием online калькулятора Wartsila Calculator.\*\*\*\*

\*\* Chemical WorkBench 4.1. Kintech Lab Ltd. <http://www.kintechlab.com>

\*\*\* ГОСТ 31369–2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава.

\*\*\*\* <https://www.wartsila.com/marine/build/gas-solutions/methane-number-calculator>

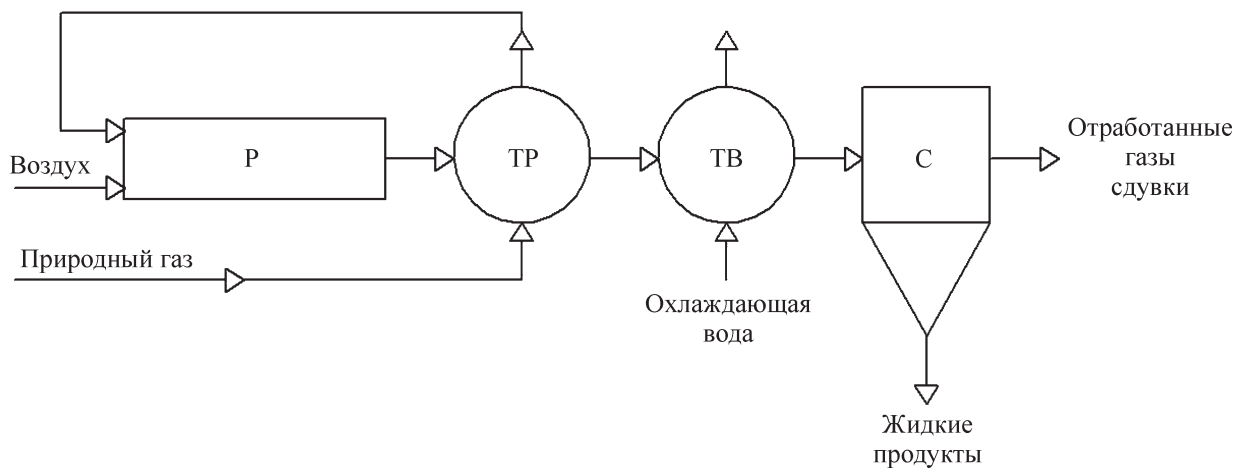


Рис. 1. Проточный процесс.

Р — реактор, ТР — recuperative теплообменник, ТВ — водяной теплообменник, С — сепаратор.

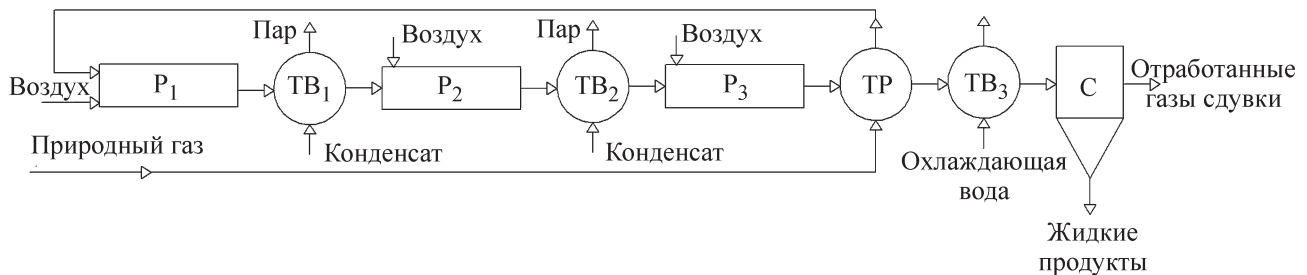


Рис. 2. Проточный процесс с дробной подачей окислителя в несколько точек реактора.

$P_n$  — реакторы, ТР — recuperative теплообменник,  $ТВ_n$  — водяной теплообменник, С — сепаратор.

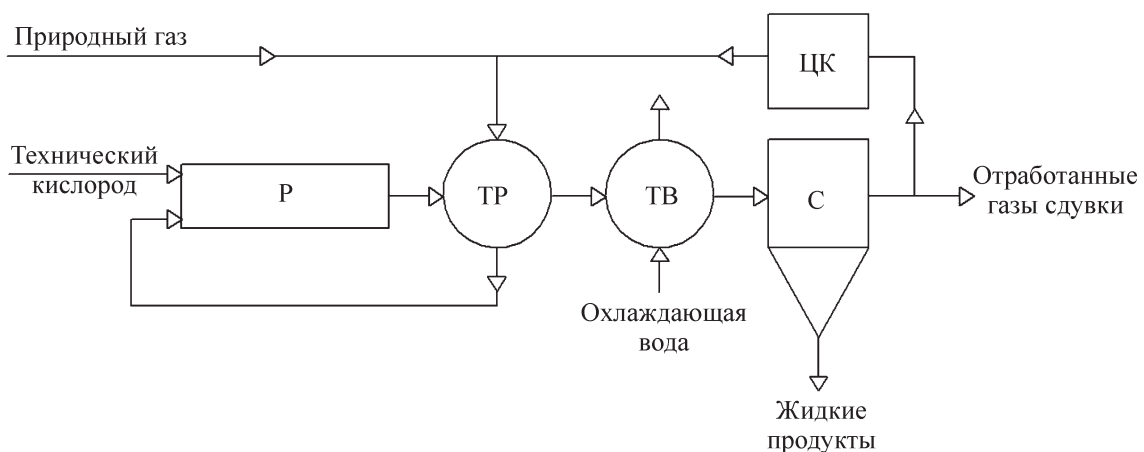


Рис. 3. Циркуляционный процесс.

Р — реактор, ТР — recuperative теплообменник, ТВ — водяной теплообменник, С — сепаратор, ЦК — циркуляционный компрессор.

Рассматривались варианты окисления природного газа атмосферным воздухом, воздухом, обогащенным кислородом до 50%, и техническим кислородом (концентрация кислорода 95%). Расчетные характеристики отнесены к производительности реактора  $1 \text{ т} \cdot \text{ч}^{-1}$ . Все расчеты проведены для давления  $P = 6 \text{ МПа}$ ,

соответствующего давлению в магистральных газопроводах. Согласно экспериментальным результатам, при более низком давлении выход метанола резко падает, а незначительное повышение выхода метанола при дальнейшем повышении давления не оправдывает затраты на дополнительное компримирование.

### Обсуждение результатов

Результаты моделирования представлены в табл. 1–3. В табл. 1 приведено сравнение технологических показателей проточного процесса с различной подачей воздуха и соответственно различной концентрацией кислорода на входе в реактор.

Двукратное увеличение концентрации кислорода в исходной метан-воздушной смеси (от 2 до 4%) повышает удельный выход метанола всего в ~1.3 раза, что связано с большим тепловыделением, ростом температуры процесса и увеличением конверсии метана в CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (табл. 1). При [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 4.1% отходящий газ содержит более 17% азота, имеет Q<sub>н</sub> ниже 30 МДж·м<sup>-3</sup> и не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к топливному газу. Поэтому процесс целесообразно проводить при концентрации кислорода в интервале [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 2.0–2.8%. В этом интервале начальных концентраций кислорода удельный расход природного газа составляет от 62.7 до 72.3 тыс. нм<sup>3</sup>·ч<sup>-1</sup> на 1 т метанола. Сбрасываемый после выделения жидких продуктов газ в количестве 77.8–69.4 тыс. нм<sup>3</sup>·ч<sup>-1</sup> на 1 т метанола содержит более 84% метана и имеет высокие значения топливных характеристик: МЧ > 97 и Q<sub>н</sub> = 30.7–31.9 МДж·м<sup>-3</sup>.

Если реактор изготовлен с использованием трубы из нержавеющей стали 10X17H13M2T внутренним диаметром 400 мм согласно ГОСТ 9940–81,\* длина его рабочей части составит соответственно 6.0 или 6.6 м. При начальной концентрации кислорода в метан-воздушной смеси около 2% сдуваемый газ имеет высшее число Воббе 45.7 МДж·м<sup>-3</sup> и удовлетворяет требованиям ГОСТ 5542–2014.

Как уже отмечалось [3], такой процесс может быть реализован на малогабаритных установках, обеспечивающих собственные потребности газодобывающих предприятий в метаноле-ингибиторе гидратообразования, а также в составе энергохимического комплекса, сочетающего получение метанола и производство электроэнергии из отходящих газов.

Дробная подача окислителя последовательно в несколько точек реактора с промежуточным охлаждением реакционной смеси между секциями реактора до температуры начала окисления (в расчетах — 480°C) и без промежуточного выделения метанола позволяет увеличить удельный выход метанола и селективность процесса (табл. 2). Но производительность каждой последующей секции снижается примерно вдвое. Существенно увеличиваются длина и объем рабочей части реактора. При начальной концентрации кисло-

рода на входе в каждую секцию реактора [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 2% уже при двухсекционной подаче получаемый сдуваемый газ имеет Q<sub>н</sub> < 30 МДж·м<sup>-3</sup> и не удовлетворяет требованиям к топливному газу. Чтобы получить в двухсекционном аппарате Q<sub>н</sub> ≥ 30 МДж·м<sup>-3</sup>, необходимо снизить начальную концентрацию кислорода до 1.7%. Содержание азота при этом 14.3%, что существенно выше 7%, требуемых по ГОСТ 5542–2014. Поэтому дробная подача воздуха в три точки нецелесообразна из-за низких энергетических характеристик сдуваемого газа. Подача воздуха в две точки позволяет снизить удельный расход природного газа в ~1.5 раза по сравнению с односекционным проточным аппаратом, но суммарная длина реактора увеличивается в 1.34 раза.

Особенностью процесса с дробной подачей окислителя является возможность получения дополнительного объема пара высокого давления за счет охлаждения газа между секциями. В односекционном и циркуляционном вариантах процесса первичное охлаждение выходящего из реактора газа производится в рекуперативном теплообменнике поступающим на окисление исходным холодным газом. Лишь после этого газ поступает в парогенератор и водяной холодильник для конденсации жидких продуктов.

Если в качестве окислителя вместо воздуха использовать технический кислород (в расчетах [O<sub>2</sub>] = 95%, [N<sub>2</sub>] = 5%), то при переходе к многосекционному варианту при снижении расхода природного газа одновременно возрастает расход кислорода. Сдуваемый газ при этом отвечает требованиям, предъявляемым к топливному газу для газопоршневых двигателей, а также к горючим газам промышленного и бытового назначения. Промышленная реализация (внедрение) такого варианта требует серьезного экономического анализа, так как снижение удельного расхода природного газа практически пропорционально увеличению удельного расхода дорогостоящего кислорода, и целесообразность его использования будет определяться затратами на получение кислорода. Кроме того, необходимы дополнительные теплообменники и смесители газа с кислородом.

Более очевидна целесообразность использования технического кислорода в варианте с рециркуляцией газовой смеси после выделения жидкофазных продуктов. Рециркуляция при использовании в качестве окислителя воздуха не имеет смысла, так как из-за большой концентрации азота в сдуваемом газе уже в проточном процессе Q<sub>н</sub> < 30 МДж·м<sup>-3</sup> (табл. 1). Поэтому для процессов с рециркуляцией отработанного газа необходимо использовать в качестве окислителя или высокообогащенный кислородом воздух, или

\* ГОСТ 9940–81. Трубы бесшовные горячедеформированные из коррозионно-стойкой стали.

**Таблица 1**  
Технологические характеристики прогонного процесса с различной начальной концентрацией кислорода

Выход метанола, кг/1000 м <sup>3</sup> газа	Расход газа, нм <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> метанола	Расход кислорода, нм <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> метанола (в воздухе)	Состав получаемой газовой смеси, об%					Расход сдуваемого газа, нм <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> метанола	Объем реактора, м <sup>3</sup> (D·L), м·м	Метановое число	Низшая теплота сгорания, МДж·м <sup>-3</sup>
			CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>				
17.7	56527	13730	77.87	1.54	0.26	0.32	0.32	17.79	0.70 (0.4·5.7)	98	28.6
16.0	62658	9530	84.73	0.95	1.41	0.14	0.17	12.58	0.72 (0.4·6.0)	101	30.7
13.8	72299	7808	88.31	0.7	1.03	0.09	0.11	9.76	0.80 (0.4·6.6)	101	31.9
10.8	92751	6261	91.8	0.49	0.62	0.04	0.06	7.0	1.0 (0.4·8.0)	102	33.0
Окисление техническим кислородом ([O <sub>2</sub> ] = 95%)											
17.0	59030	2656	93.48	1.57	2.14	0.24	0.33	2.23	0.57 (0.4·4.4)	97	34.2
15.3	65353	1960	95.13	0.99	1.40	0.13	0.18	2.16	0.62 (0.45·4.7)	98	34.5
13.4	74753	1648	95.93	0.73	1.03	0.08	0.11	2.12	0.71 (0.45·5.4)	99	34.6

Примечание. Начальная концентрация кислорода в газовой смеси варьировалась в рекомендованных для такого процесса пределах до 5%.



**Таблица 2**  
Технологические характеристики процесса с дробной подачей окислителя

Количество секций	Выход метанола, кг/1000 м <sup>3</sup> газа	Расход газа, м <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> метанола	Расход воздуха, м <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> метанола	Состав получаемой газовой смеси, об%					Расход сдуваемого газа, м <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup> метанола	Объем реактора, м <sup>3</sup> (D·L), м·м	Метановое число	Низшая теплота сгорания, МДж·м <sup>-3</sup>	
				CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					N <sub>2</sub>
<b>Окисление атмосферным воздухом</b>													
Последовательная подача воздуха в одну, две или три секции реактора с промежуточным охлаждением реакционной смеси после каждой секции до 480°С.													
Концентрация кислорода (в составе воздуха) на входе в первую секцию [O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 2.0 об%. Объем подачи воздуха во все секции одинаков													
Одна	13.8	72299	7808	88.31	0.70	1.03	0.09	0.11	9.76	77851	0.8 (0.4·6.6)	101	31.9
Две	20.1	49790	10755	79.84	1.34	1.91	0.33	0.23	16.35	57627	0.55 + 0.55 (две по 0.4·4.5)	99	29.1
Три	23.2	43153	13981	72.61	1.83	2.59	0.64	0.32	22.00	53509	0.48 + 0.48 + 0.48 (три по 0.4·4.0)	96	26.8
Последовательная подача воздуха в одну или две секции реактора с промежуточным охлаждением реакционной смеси после первой секции до 480°С.													
Концентрация кислорода (в составе воздуха) на входе в первую секцию [O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 1.7 об%. Объем подачи воздуха в обе секции одинаков													
Одна	12.6	79254	7133	89.83	0.61	0.87	0.07	0.09	8.55	84316	0.86 (0.4·7.1)	101	32.4
Две	18.8	53165	9570	82.6	1.03	1.61	0.27	0.15	14.27	60135	0.58 + 0.58 (две по 0.4·4.75)	101	30.0
<b>Окисление техническим кислородом ([O<sub>2</sub>] = 95%)</b>													
Последовательная подача технического кислорода в одну, две или три секции реактора с промежуточным охлаждением реакционной смеси после каждой секции до 480°С. Концентрация кислорода в газовой смеси на входе в каждую секцию [O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 2.0 об%													
Одна	13.4	74753	1648	95.93	0.73	1.03	0.08	0.11	2.12	74183	0.76 (0.4·6.3)	99	34.6
Две	19.8	50543	2229	93.64	1.48	2.05	0.35	0.26	2.23	50023	0.52 + 0.52 (две по 0.4·4.3)	97	34.1
Три	23.1	43320	2866	91.35	2.21	2.99	0.73	0.40	2.33	42805	0.45 + 0.45 + 0.45 (три по 0.4·3.7)	96	33.6

**Таблица 3**  
Технологические характеристики циркуляционного процесса

Кратность циркуляции	Выход метанола, кг/1000 м <sup>3</sup> газа	Расход газа, нм <sup>3</sup> ·т <sup>-1</sup> метанола	Расход кислорода, нм <sup>3</sup> ·т <sup>-1</sup> метанола	Состав получаемой газовой смеси, об%					Расход сдуваемого газа (циркулирующего) газа, нм <sup>3</sup> ·т <sup>-1</sup> метанола	Объем реактора, м <sup>3</sup> (D·L), м·м	Метановое число	Низшая теплота сгорания, МДж·м <sup>-3</sup>	
				CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					N <sub>2</sub>
<b>Окисление техническим кислородом ([O<sub>2</sub>] = 95%)</b>													
Концентрация кислорода в газовой смеси [O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 3.3 об%													
Без циркуляции	17	59030	2656	93.48	1.57	2.14	0.24	0.33	2.23	58238	0.70 (0.4-5.7)	97	34.2
8:1	94	10659	3224	76.26	4.5	4.2	9.37	1.92	3.7	10053 (80424)	0.94 (0.4-7.7)	93	29.6
Концентрация кислорода в газовой смеси [O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 2.3 об%													
Без циркуляции	15.3	65353	1960	95.13	0.99	1.40	0.13	0.18	2.16	64711	0.72 (0.4-6.0)	98	34.5
12:1	122	8180	2414	78.34	3.67	3.31	9.47	1.45	3.77	7681 (92172)	1.03 (0.4-8.4)	94	29.9
Концентрация кислорода в газовой смеси [O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 2.0 об%													
Без циркуляции	14.4	69263	1803	95.54	0.86	1.21	0.11	0.14	2.14	68559	0.71 (0.4-5.8)	99	34.6
13:1	125.8	7951	2222	79.63	3.45	3.07	8.9	1.28	3.68	7479 (97227)	1.07 (0.4-8.8)	95	30.2
Концентрация кислорода в газовой смеси [O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 1.7 об%													
Без циркуляции	13.4	74753	1648	95.93	0.73	1.03	0.08	0.11	2.12	74183	0.80 (0.4-6.6)	99	34.6
15:1	133.2	7506	2043	80.41	3.24	2.82	8.73	1.13	3.67	7161 (107415)	1.17 (0.4-9.6)	96	30.3
<b>Окисление обогащенным воздухом (концентрация кислорода в окислителе [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 50 об%)</b>													
Концентрация кислорода в газовой смеси [O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> = 2.4 об%													
Без циркуляции	15.5	64672	3799	88.88	0.95	1.36	0.13	0.17	4.64	65822	0.69 (0.4-5.6)	99	33.5
3:1	49.3	20269	4292	80.88	2.27	2.53	2.12	0.53	11.67	22227 (91242)	1.16 (0.4-9.5)	95	30.0

технический кислород. При этом увеличение выхода метанола и снижение удельного расхода природного газа повлечет за собой рост капитальных затрат и энергии на рециркуляцию газов и производство кислорода.

В качестве критерия оптимальной кратности циркуляции выбраны характеристики сдвучного газа, их соответствие требованиям к топливным газам для газопоршневых двигателей, прежде всего в отношении величины  $Q_n \geq 30 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$ .

Расчеты показывают, что определяющее значение для выбора кратности циркуляции имеет начальная концентрация кислорода в газовой смеси. Если принять ее равной 3.3%, то возможная кратность циркуляции с получением сдвучки с  $Q_n \geq 30 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$  составляет около 8, тогда как при начальной концентрации кислорода 2.3, 2.0 и 1.7% — соответственно 12, 13 и 15. При оптимальной начальной концентрации кислорода и кратности циркуляции это позволяет повысить удельный выход метанола до 122–133 кг/1000 м<sup>3</sup> исходного природного газа, что почти в 7.5 раза превышает удельный выход метанола в проточном процессе.

Варианты с начальной концентрацией кислорода 2.3, 2.0 и 1.7% по основным показателям мало отличаются друг от друга: выход метанола на 1000 м<sup>3</sup> в первом случае ниже на 10%, чем в третьем, но на 14–16% больше объем циркулирующего газа. Более существенно то, что процесс с концентрацией кислорода 2.0–1.7% приводит к снижению расхода кислорода на 10–20%, а безопасность процесса в этом случае выше. Длина реактора при этом составляет 8.8–9.6 м.

Распределение концентрации компонентов и температурный профиль по длине реактора для циркуляционного процесса при кратности циркуляции 13:1 и начальной концентрации кислорода в смеси 2.0% представлены на рис. 4. Участок от 0 до ~5 м соответствует периоду индукции разветвленно-цепного процесса окисления. Интенсивная конверсия кислорода протекает на участке 5–8 м, после чего процесс окисления завершается, а концентрации основных продуктов и температура стабилизируются. Концентрации метанола и формальдегида достигают максимального значения в области полной конверсии кислорода.

Расчеты показывают, что для получения сдвучного газа с  $Q_n \geq 31.8 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$  и содержанием CO<sub>2</sub> менее 2.5%, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 5542–2014, при начальной концентрации кислорода в газовой смеси на уровне 2% кратность циркуляции должна быть снижена примерно до 4:1. При этом удельный расход природного газа возрастает в 2.3 раза по сравнению с кратностью циркуляции 15:1 при небольшом снижении расхода кислорода и уменьшении габаритов реактора.

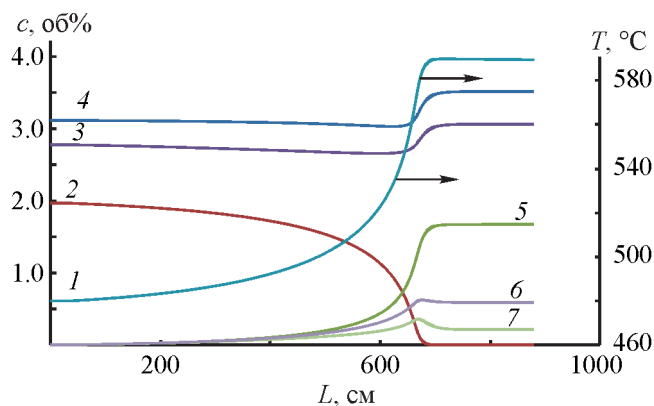


Рис. 4. Профили концентрации компонентов реакции и температуры в реакторе при кратности циркуляции 13:1 и начальной концентрации кислорода в смеси 2%. 1 — профиль температуры; 2 — O<sub>2</sub>, 3 — CO, 4 — H<sub>2</sub>, 5 — H<sub>2</sub>O, 6 — CH<sub>3</sub>OH, 7 — CH<sub>2</sub>O.

Если в качестве окислителя использовать воздух, обогащенный кислородом до 50%, который может быть получен по технологии мембранного разделения, возможная кратность циркуляции составит 3:1, а выход метанола — около 50 кг/1000 м<sup>3</sup> природного газа. Габариты реактора будут сравнимы с вариантом окисления техническим кислородом при 2% и кратности циркуляции 15:1.

## Выводы

Наиболее простой в технологическом отношении проточный процесс, в котором в качестве окислителя используется атмосферный воздух, позволяет получать метанол с удельным выходом до 16 кг/1000 м<sup>3</sup> природного газа. Сдвучный газ при этом отвечает всем требованиям, предъявляемым к топливному газу для газопоршневых двигателей, а также к горючим газам промышленного и бытового назначения. Однако такой процесс требует переработки больших объемов природного газа, более 60 000 нм<sup>3</sup>·т<sup>-1</sup> метанола. Он целесообразен для реализации на установках, обеспечивающих собственные потребности газодобывающих предприятий в метаноле-ингибиторе гидратообразования с последующим сбросом отработанного газа в общий поток добываемого газа, а также в составе энергохимического комплекса, сочетающего получение метанола с производством электроэнергии из отходящего газа.

Процесс с дробной подачей окислителя в несколько точек реактора и промежуточным охлаждением реакционной смеси между его секциями позволяет увеличить удельный выход метанола. Но при этом сдвучный газ удовлетворяет только требованиям к топливу для газопоршневых двигателей. Процесс с

более чем двумя точками подачи окислителя нецелесообразен из-за дальнейшего окисления уже образовавшегося метанола.

Рециркуляция газа позволяет увеличить удельный выход метанола до 120–130 кг/1000·м<sup>3</sup> подаваемого природного газа. По сравнению с проточным процессом окисления воздухом циркуляционный процесс окисления техническим кислородом с начальной концентрацией 2% и кратностью циркуляции 13:1 позволяет в 9 раз снизить удельный расход природного газа и более чем в 10 раз снизить объем сдувочного газа. Но это требует производства более 2200 м<sup>3</sup>·т<sup>-1</sup> кислорода, дополнительных энергетических затрат на рециркуляцию ~100 000 м<sup>3</sup>·т<sup>-1</sup> газа и увеличения габаритов реактора. Получаемый в процессе с рециркуляцией сдувочный газ содержит больше негорючих компонентов и имеет более низкое значение  $Q_n \sim 30$  МДж·м<sup>-3</sup>. Для получения сдувочного газа, отвечающего требованиям, предъявляемым к горючим газам промышленного и бытового назначения, кратность циркуляции необходимо ограничить величиной 4. Метановое число сдувочного газа для всех представленных выше вариантов технологического процесса достаточно высокое и составляет  $98 \pm 4$ .

Поскольку снижение удельного расхода природного газа в циркуляционном процессе требует дополнительных капитальных и энергетических затрат на получение кислорода или обогащение воздуха и рециркуляцию отработанного газа, целесообразность организации такого процесса определяется его экономическим эффектом.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук. Темы 0089-2019-0018 (ИПХФ РАН) (номер государственной регистрации АААА-А19-119022690098-3) и № 47.16 «Химические аспекты энергетики; моделирование процессов окисления и горения (ФИЦ ХФ РАН) (номер государственной регистрации АААА-А20-120020590084-9).

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

В. И. Савченко — постановка задач исследования, написание текста статьи, анализ результатов исследования; А. В. Озерский — кинетическое моделирование химического процесса в программном пакете Chemical Workbench, обработка и анализ результатов

расчета; И. Г. Фокин — кинетическое моделирование химического процесса в программном пакете Chemical Workbench, обработка и анализ результатов расчета; А. В. Никитин — разработка алгоритма и программы кинетического расчета в циркуляционном процессе, проведение расчетов, выполнение чертежей (рисунков) технологических схем; В. С. Арутюнов — написание текста статьи, анализ результатов исследования; И. В. Седов — литературный обзор по теме исследования, отбор адекватных кинетических моделей.

### Информация об авторах

Савченко Валерий Иванович, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9823-6844>  
Озерский Алексей Валериевич,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6765-1401>  
Фокин Илья Геннадьевич, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3652-2575>  
Никитин Алексей Витальевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>  
Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>  
Седов Игорь Владимирович, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

### Список литературы

- [1] Zakaria Z., Kamarudin S. K. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 65. P. 250–261. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.082>
- [2] Han B., Yang Y., Xu Y., Etim U. J., Qiao K., Xu B., Yan Z. A review of the direct oxidation of methane to methanol // *Chin. J. Catal.* 2016. V. 37. N 8. P. 1206–1215. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61097-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61097-X)
- [3] Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. М.: Красанд, 2011. С. 252–275.
- [4] Иванов С. С., Тарасов М. Ю. Требования к подготовке растворенного газа для питания газопоршневых двигателей // *Нефт. хоз-во.* 2011. № 1. С. 102–105.
- [5] Веденеев В. И., Гольденберг М. Я., Горбань Н. И., Тейтельбойм М. А. Количественная модель окисления метана при высоких давлениях. I. Описание модели // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 1. С. 7–14.
- [6] Арутюнов В. С., Басевич В. Я., Веденеев В. И., Романович Л. Б. Кинетическое моделирование прямого газофазного окисления метана в метанол при высоком давлении // *Кинетика и катализ.* 1996. Т. 37. № 1. С. 20–27.
- [7] Беляев А. А., Никитин А. В., Токталиев П. Д., Власов П. А., Дмитрук А. С., Арутюнов А. В., Арутюнов В. С. Анализ литературных моделей окисления метана в области умеренных температур // *Горение и взрыв.* 2018. Т. 11. № 1. С. 19–26.

## О МЕХАНИЗМЕ УДАЛЕНИЯ СЕРЫ ПРИ ГИДРОКОНВЕРСИИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА MoS<sub>2</sub>

© Х. М. Кадиев, А. М. Гюльмалиев, М. Х. Кадиева

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29  
E-mail: kadiev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 9 августа 2020 г.

После доработки 29 декабря 2020 г.

Принята к публикации 15 февраля 2021 г.

*Обсуждаются практические и теоретические аспекты превращения серосодержащих компонентов при гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья в присутствии каталитических систем на основе наноразмерного MoS<sub>2</sub>. Термодинамическим расчетом температурных зависимостей равновесного состава продуктов реакций гидрирования серосодержащих соединений установлено, что в широком температурном интервале наиболее устойчивым продуктом является тиофен. Квантово-химическими методами показано, что при хемосорбции молекулы водорода на валентно-ненасыщенных атомах Mo происходит разрыв связи H—H, миграция атомов H к другим валентно-ненасыщенным атомам Mo, а также к атомам S. Исследование взаимодействия молекулы H<sub>2</sub>S с кластерами Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> показало, что хемосорбция H<sub>2</sub>S происходит на валентно-ненасыщенных атомах Mo с последующим отрывом и миграцией атомов H по поверхности кластера и выполнением ненасыщенным атомом S роли донора — переносчика водорода. Показано, что серосодержащие соединения (меркаптаны, тиофен и дибензотиофен) также через атомы S хемосорбируются на валентно-ненасыщенных атомах Mo, расположенных на гранях кластеров MoS<sub>2</sub>.*

**Ключевые слова:** гидроконверсия; дисульфид молибдена; хемосорбция; гидрогенолиз; десульфуризация; метод функционала электронной плотности DFT b3lyp; переходное состояние; поверхность потенциальной энергии

DOI: 10.31857/S0044461821040125

В результате роста спроса на энергоносители и истощения запасов нефти в переработку все больше вовлекаются тяжелые нефти [1]. Для улучшения качества товарных нефтепродуктов применяются гидрогенизационные процессы, в ходе которых удаляются S-, N- и O-содержащие соединения, одновременно протекают реакции гидрогенолиза насыщенных и гидрирования ненасыщенных соединений, а также десульфуризации [2–6], в связи с чем большое внимание уделяется разработке новых каталитических систем на основе сульфидов переходных металлов

для десульфуризации тяжелого сырья. К настоящему времени изучено большое количество катализаторов десульфуризации на основе сульфидов металлов Co, Ni, Mo на твердых носителях, эффективность которых оценивается в реакциях превращения модельных серосодержащих соединений. Некоторые из этих катализаторов успешно применяются в промышленных процессах [4]. В работах [2–5] обсуждается синтез наноразмерных частиц MoS<sub>2</sub> и их применение в каталитической гидроконверсии и десульфуризации тяжелого сырья. Однако, как отмечено в работе

[6], в настоящее время остаются малоизученными природа активных центров катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, в частности  $\text{MoS}_2$ , механизм активации молекулы  $\text{H}_2$  на активных центрах катализаторов, а также механизм реакции превращения серосодержащих компонентов сырья.

Квантово-химические исследования реакций удаления серы, катализируемых наноразмерными частицами  $\text{MoS}_2$ , стабилизированными в углеводородной среде без традиционного твердого носителя, позволят установить энергетические характеристики элементарных актов реакций, протекающих на активных центрах катализатора, и способствуют дальнейшему развитию методов получения и эффективного применения каталитических систем гидроочистки.

Цель работы — экспериментальная оценка активности катализатора ( $\text{MoS}_2$ ) в процессе гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья, оценка термодинамической стабильности модельных серосодержащих соединений в условиях гидроконверсии и теоретический анализ механизма гидрирования модельных серосодержащих соединений.

### Экспериментальная часть

Квантово-химические расчеты выполнены с применением метода функционала электронной плотности DFT  $b3lyp$  с использованием базисного набора DGDZVP [7]. Энергетические характеристики атомов и молекул оценивали по полной электронной энергии с учетом энергии нулевых колебаний  $E_0$ . Проведен расчет энергии минимумов и седловых точек на поверхности потенциальной энергии и сечений поверхности потенциальной энергии по координате реакций.

Потенциальные поверхности энергии взаимодействия молекул  $M$  с кластерами  $\text{MoS}_2$  строили с оптимизацией геометрических параметров комплекса  $M + \text{кластер MoS}_2$ . Положение переходного состояния между двумя минимумами на поверхности потенциальной энергии определяли с применением методов линейного синхронного транзита (TS) и квадратичного синхронного транзита (QST2, QST3)\* по наличию только одного мнимого собственного значения матрицы Гессе\*\*. Путем поиска внутренней координаты реакции (метод IRC) определяли путь реакции,

\* Бутырская Е. В., Нечаева Л. С. Компьютерная химия. Воронеж: Издат.-полиграф. центр Воронеж. гос. ун-та, 2011. С. 23.

\*\* Цирельсон В. Г. Квантовая химия молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. С. 30–33.

соединяющий два минимума энергии на поверхности потенциальной энергии.

Области термодинамической устойчивости модельных серосодержащих структур различной природы оценивали с применением программного пакета HSC Chemistry 6.\*\*\*

В исследованиях реакции удаления серы в процессе гидроконверсии использовали результаты гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья на пилотной установке, описанной в работе [3]. Опыты по гидроконверсии проводили при  $P = 7$  МПа,  $T = 445^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$  нл/л как в присутствии наноразмерного катализатора ( $\text{MoS}_2$ ) концентрацией 0.05 мас% (в расчете на Mo), так и в его отсутствие. Катализатор получали *in situ* из водного раствора прекурсора катализатора  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (х.ч., ООО «Компания Лабтех»). Исследованные образцы гудрона были отобраны на разных нефтеперерабатывающих заводах и различались по физико-химическим свойствам и составу, в частности по содержанию серы, смол и асфальтенов (табл. 1).

Для уменьшения влияния глубины превращения сырья на степень удаления серы в процессе гидроконверсии исследования активности катализатора ( $\text{MoS}_2$ ) в процессе десульфуризации проводили при конверсии фракции сырья, выкипающей выше  $520^\circ\text{C}$  (далее фракция  $520^\circ\text{C}+$ ), за проход равной 56–58%. Фракционный состав сырья и продуктов реакции определяли по ГОСТ 11011–85 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2». Содержание серы определяли с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора Спектроскан S (ООО «НПО «СПЕКТРОН»). Групповой состав сырья определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением и разделением на лабораторном жидкостном хроматографе Градиент-М (АО «ИНХП»).

Количество серы, удаленной из широкой фракции продуктов (гидрогенизатов) и дистиллятных фракций ( $\text{НК}-180^\circ\text{C}$ ,  $180-350^\circ\text{C}$ ) в ходе каталитической гидроконверсии ( $\Delta S$ , %), вычисляли по формуле

$$\Delta S = \frac{(S_0 - S_{\text{Mo}})}{S_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $S_0$  — содержание серы (мас%) в гидрогенизатах и дистиллятных фракциях, полученных в опытах без катализатора,  $S_{\text{Mo}}$  — содержание серы (мас%) в ги-

\*\*\* URL: <http://www.hsc-chemistry.net/> сайт программного пакета HSC Chemistry, 2020 (дата обращения: 10.08.2020).

**Таблица 1**  
Свойства сырья гидроконверсии

Показатель	Гудрон 1	Гудрон 2	Гудрон 3
Плотность сырья, кг·м <sup>-3</sup>	1013	1003	991
Содержание фр. >520°C, мас%	84.9	83.4	85.6
Содержание серы, мас%	3.3	3.5	2.9
Содержание смол, мас%	29.1	30.4	26.4
Содержание асфальтенов, мас%	10.9	13.4	4.7
Вязкость при 100°C, мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	365	394	466

дрогенизатах и дистиллятных фракциях, полученных в опытах в присутствии катализатора.

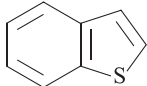



### Обсуждение результатов

Реакционная способность сераорганических соединений в процессе десульфуризации в присутствии традиционных алюмоникель-молибденовых катализаторов уменьшается в следующей последовательности: меркаптаны > дисульфиды > сульфиды ~ ~ тиофаны > тиофены > бензотиофены > дибензотиофены [7, 8]. Представляет интерес рассмотреть ре-

акционную способность типичных серосодержащих соединений, таких как меркаптаны, сульфиды, ди- и полисульфиды, тиофен, тиофан, тиазол, бензотиофан, дибензотиофен, в реакциях гидрирования в условиях, близких к условиям процесса гидроконверсии, т. е. при температуре  $T = 420^\circ\text{C}$  и давлении  $P = 7$  МПа. Перечень исходных серосодержащих соединений и продуктов реакций гидрирования серосодержащих соединений, а также их начальное количество  $C_0$  приведены в табл. 2.

Термодинамические расчеты при давлении в зоне реакции 7 МПа показали, что единственным серо-

**Таблица 2**  
Модельные серосодержащие соединения различного класса

Соединение	$C_0$ , моль	Соединение	$C_0$ , моль
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	1		1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	1		1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	1		1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	1	H <sub>2</sub>	20*
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	1	H <sub>2</sub> S	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> H <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	1	S <sub>2</sub>	0
S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	CH <sub>4</sub>	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	1	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0
S(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	1		0
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S—SCH <sub>3</sub>	1		

\* Исходное число молей H<sub>2</sub> принято  $C_0 = 20$  моль, чтобы обеспечить избыток водорода для протекания реакции деструктивного гидрирования.

**Таблица 3**  
Результаты гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья

Показатель	Гудрон 1			Гудрон 2			Гудрон 3		
	$S_0$	$S_{Mo}$	$\Delta S$	$S_0$	$S_{Mo}$	$\Delta S$	$S_0$	$S_{Mo}$	$\Delta S$
Катализатор	—	MoS <sub>2</sub>	—	—	MoS <sub>2</sub>	—	—	MoS <sub>2</sub>	—
Температура, °C	445	445	445	445	445	445	445	445	445
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5
Конверсия фракции 520°C+, мас%	60.2	56.7	65.1	58.4	69.6	56.2			
Содержание серы в продуктах, мас%:	$S_0$	$S_{Mo}$	$\Delta S$	$S_0$	$S_{Mo}$	$\Delta S$	$S_0$	$S_{Mo}$	$\Delta S$
Гидрогенизат	3.28	2.12	35	3.59	2.57	28	2.37	2.11	11
Фракция НК–180°C	1.26	1.01	20	1.02	0.75	26	0.95	0.63	33
Фракция 180–350°C	2.74	1.97	28	2.21	1.89	14	2.1	1.88	10

содержащим органическим соединением, которое присутствует в равновесной системе в небольшом количестве практически во всем интервале температур, является тиофен (рис. 1). Этот вывод согласуется со сложившимся мнением, что среди серосодержащих соединений в нефтях наиболее устойчивыми являются тиофен и его производные [9]. Следует ожидать, что в условиях гидроконверсии полное удаление серы не представляется возможным, о чем свидетельствуют результаты гидроконверсии образцов тяжелого нефтяного сырья на пилотной установке (табл. 3).

Введение катализатора позволяет снизить содержание серы в продуктах гидроконверсии (табл. 3). Кроме того, в условиях каталитической гидроконверсии в присутствии наноразмерного MoS<sub>2</sub> степень удаления серы из гидрогенизата и фракции 180–350°C снижается вместе со снижением плотности и повышением вязкости исходного сырья (табл. 1). Степень удаления серы из фракции НК–180°C при этом растет,

что может быть обусловлено отсутствием термостабильных серосодержащих компонентов в составе фракции НК–180°C. Характер изменения степени удаления серы, наблюдаемый для фракций продуктов гидроконверсии сырья с разными характеристиками, позволяет предположить, что устойчивые в условиях гидроконверсии моно- и полициклические гомологи тиофена концентрируются преимущественно в высококипящих фракциях продуктов гидроконверсии. Таким образом, состав сырья и присутствие катализатора влияют в целом на эффективность процесса гидроконверсии, важной частью которого является превращение серосодержащих компонентов.

Нами был проведен анализ взаимодействия молекулы водорода H<sub>2</sub> с кластером MoS<sub>2</sub>. Согласно литературным данным [10, 11], атомы Mo в кластерах MoS<sub>2</sub> гексагональной и ромбоэдрической кристаллических структур окружены шестью атомами S в тригонально-призматической (2H) и октаэдрической координации (1T). Активными центрами в каталитических реакциях являются координационно-ненасыщенные атомы Mo, расположенные на ребрах кристаллической структуры. Различия в кристаллических структурах 2H и 1T обуславливают различия их электронной структуры (рис. 2). В колебательном спектре 2H-структуры присутствует мнимая частота, свидетельствующая о том, что минимум энергии кластера Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> не найден, так как кластер с точечной симметрией C<sub>3h</sub> имеет вырожденную волновую функцию и, согласно эффекту Яна–Теллера, неустойчив.\* После хемосорбции H<sub>2</sub> комплекс [H<sub>2</sub>⋯Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] переходит в устойчивое состояние, и система характеризуется минимумом электронной энергии [12].

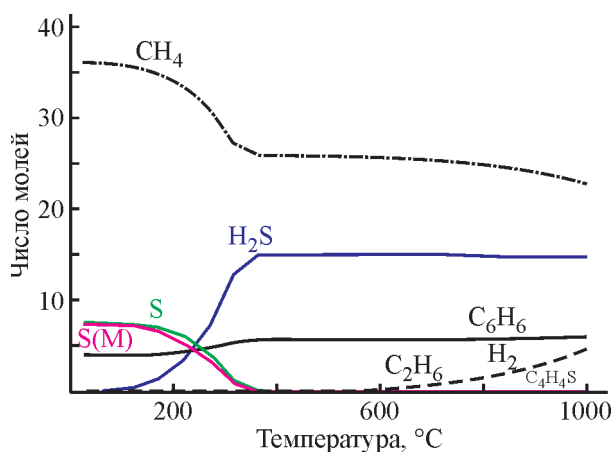


Рис. 1. Равновесный состав продуктов гидрирования модельных серосодержащих соединений.  
S(M) — моноклинная сера, S — ромбическая сера.

\* Цирельсон В. Г. Квантовая химия молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. С. 330.



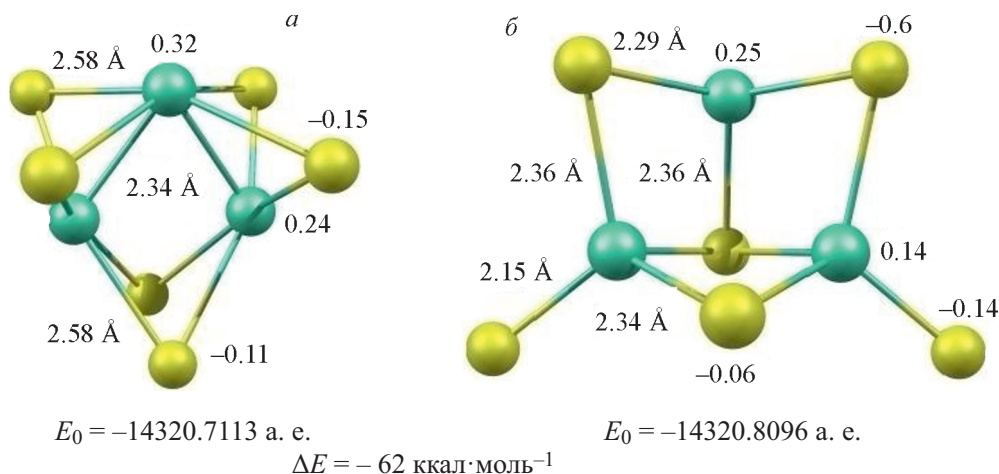
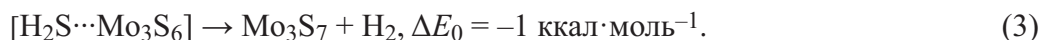
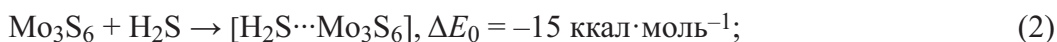
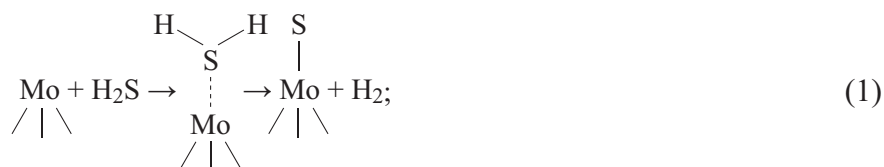


Рис. 2. Малликовские заряды на атомах и длины связей кластеров Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> кристаллических модификаций MoS<sub>2</sub> типа 2H (а) и 1Т (б).

Рассмотрим в качестве модельных кластеров с разными размерами кластеры Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>. После присоединения H<sub>2</sub> к кластеру Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> 2H-модификации система [H<sub>2</sub>⋯Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] не имеет вырожденных электронных уровней (симметрию C<sub>3h</sub>), и при оптимизации структуры комплекса полная энергия системы снижается до минимума. В случае 1Т-модификации кластера Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> комплекс с H<sub>2</sub> энергетически намного более устойчив, чем в случае 2H-модификации кластера Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> (рис. 3). Существенно то, что сначала молекула H<sub>2</sub> с разрывом связи Н—Н координируется координационно-ненасыщенными атомами Мо, а затем, благодаря низким значениям энергии перехода между минимумами энергии, возможна миграция атомов Н к другим атомам Мо и атомам S (рис. 3). Следовательно, в кристаллической решетке кластеров MoS<sub>2</sub> валентно-ненасыщенные атомы Мо, расположенные на ребрах, играют роль «активного центра». Возможность миграции атомов Н по

поверхностным атомам кристаллической решетки кластера MoS<sub>2</sub> после их хемосорбции на атоме Мо подтверждается существованием минимумов электронной энергии комплексов и низкими значениями энергии переходного состояния между локальными минимумами, показывающими, что структуры, соответствующие этим минимумам, могут легко переходить друг в друга.

При изучении взаимодействия H<sub>2</sub>S с кластером Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> рассмотрены схемы реакций (1)–(3). Стадии образования комплекса [H<sub>2</sub>S⋯Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] (2) и его разрушения на продукты Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub> + H<sub>2</sub> (3) являются экзотермическими. Следовательно, H<sub>2</sub>S в присутствии MoS<sub>2</sub> становится донором водорода, атом S входит в координационную сферу валентно-ненасыщенного атома Мо, находящегося на грани кластера, а атомы Н могут участвовать в реакциях гидрирования или образовывать молекулу H<sub>2</sub>.



Энергия активации реакции H<sub>2</sub>S с кластером Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> составляет 13 ккал·моль<sup>-1</sup>, энергия хемосорбции H<sub>2</sub>S на Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> — 15 ккал·моль<sup>-1</sup>, а энергетический барьер реакции разложения комплекса [H<sub>2</sub>S⋯Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] на продукты Mo<sub>3</sub>S<sub>7</sub> и H<sub>2</sub> составляет 51 ккал·моль<sup>-1</sup>. Барьер обратной реакции — присо-

единения водорода с образованием хемосорбированного на кластере H<sub>2</sub>S — составляет 51 ккал·моль<sup>-1</sup> (рис. 4, табл. 4). Следовательно, хемосорбированный H<sub>2</sub>S на кластере Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub> практически в равной степени является донором и акцептором водорода.

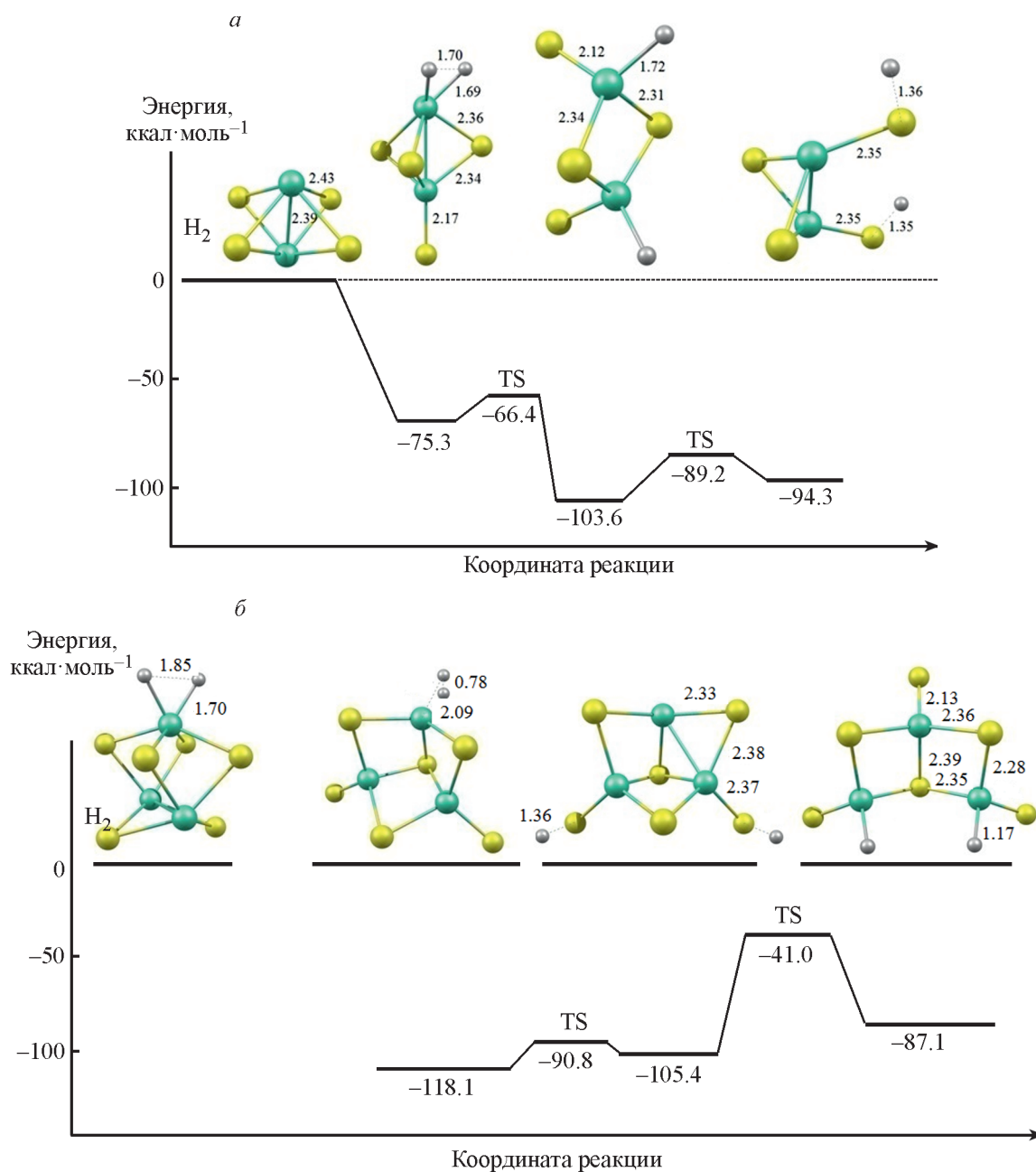


Рис. 3. Энергии некоторых локальных минимумов и переходных состояний между ними на поверхности потенциальной энергии взаимодействия в комплексах [H<sub>2</sub>⋯Mo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] (а) и [H<sub>2</sub>⋯Mo<sub>3</sub>S<sub>6</sub>] (б).

**Таблица 4**

Энергия  $\Delta E_0$  процесса отрыва атома водорода от сероводорода\*

Молекула	$E_0$ , а. е.	Реакция	$\Delta E_0$ ,** ккал·моль <sup>-1</sup>
H	-0.5005	H <sub>2</sub> S = SH• + H	85
H <sub>2</sub>	-1.1660	H <sub>2</sub> S = S + H <sub>2</sub>	101
SH•	-398.7078	[H <sub>2</sub> S⋯Mo <sub>3</sub> S <sub>6</sub> ] = [Mo <sub>3</sub> S <sub>7</sub> H]• + H	39
H <sub>2</sub> S	-399.3443	[H <sub>2</sub> S⋯Mo <sub>3</sub> S <sub>6</sub> ] = Mo <sub>3</sub> S <sub>7</sub> + H <sub>2</sub>	-1

\*  $E_0(\text{S}) = -398.0179$  а. е.,  $E_0(\text{Mo}_3\text{S}_7) = -14720.1783$  а. е.,  $E_0(\text{Mo}_3\text{S}_7\text{H}^\bullet) = -14719.6152$  а. е.

\*\* 1 а. е. = 627.5095 ккал·моль<sup>-1</sup>.

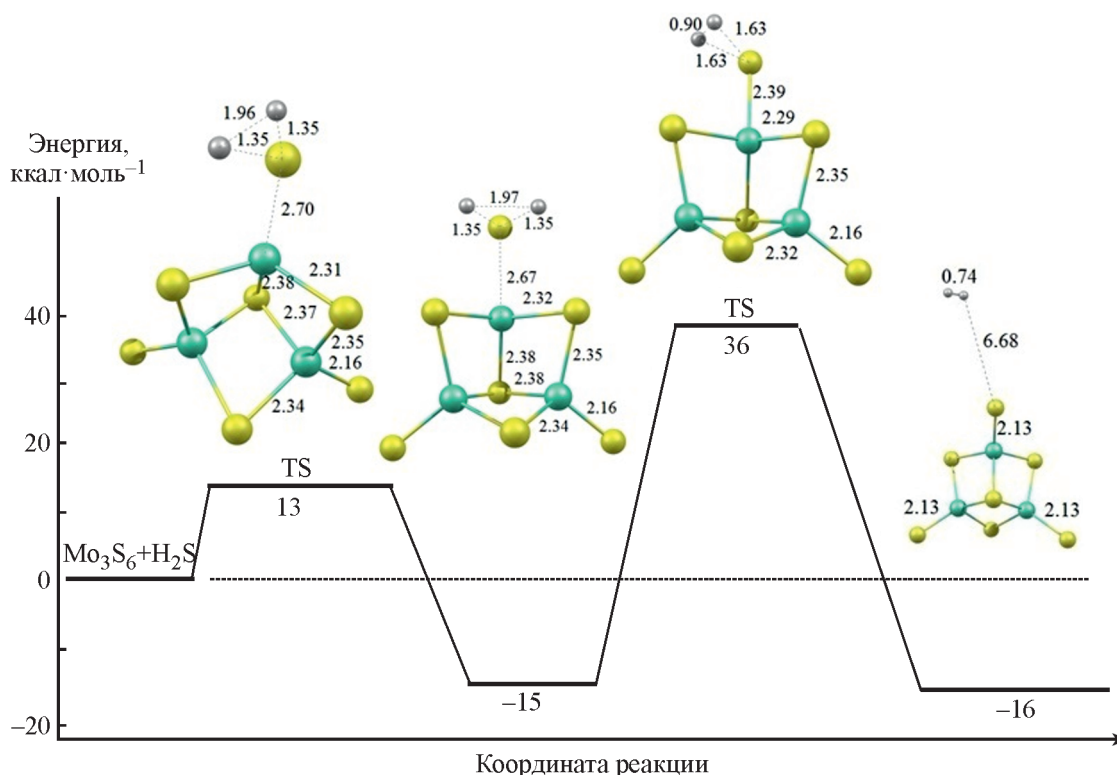


Рис. 4. Энергии некоторых локальных минимумов и переходных состояний на поверхности потенциальной энергии взаимодействия  $\text{H}_2\text{S}$  с кластером  $\text{Mo}_3\text{S}_6$ .

При изучении взаимодействия меркаптанов ( $\text{R}-\text{SH}_2$ ), в частности, этантиола, с кластером  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  учитывали, что при координации атомов S этантиола на атоме Mo кластера  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  возможны два маршрута превращения: по первому образуются  $\text{Mo}_3\text{S}_6-\text{SH}_2$  и этилен (рис. 5, а; энергия активации  $E_{\text{акт}} = 25$  ккал·моль<sup>-1</sup>), по второму —  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  и этан (рис. 5, б; согласно методу расчета IRC,  $E_{\text{акт}} = 11$  ккал·моль<sup>-1</sup>). Хемосорбция меркаптанов на кластерах  $\text{MoS}_2$ , как и в случае с  $\text{H}_2\text{S}$ , происходит через атомы S с последующим встраиванием атома S в координационную сферу валентно-ненасыщенных атомов Mo.

Одним из обсуждаемых в литературе вопросов является характер взаимодействия серосодержащих ароматических структур, таких как тиофен, дибензотиофен и их производных, с поверхностью кластера дисульфида молибдена [4]. В работе [13] показано, что состояние, когда плоскость молекулы параллельна поверхности катализатора ( $\pi$ -адсорбция), энергетически более выгодно, чем в случае, когда плоскость молекулы расположена перпендикулярно к поверхности катализатора ( $\sigma$ -адсорбция). Отметим, что адсорбция является самопроизвольным процессом и протекает с энергией активации, близкой к

нулю. В равновесном состоянии энергия адсорбции молекулы на поверхности складывается из энергий межмолекулярных взаимодействий различной природы, которые зависят от взаимного расположения молекул. Следовательно, устойчивость  $\pi$ -типа структур комплекса адсорбент-адсорбат будет зависеть от размеров адсорбата. Таким образом, для конденсированных ароматических систем адсорбция  $\pi$ -типа должна быть более устойчивой. Но, как было показано выше, при хемосорбции на валентно-ненасыщенном атоме Mo образуется комплекс  $\sigma$ -типа с более прочной связью, следовательно, для малых молекул энергия хемосорбции может быть выше, чем энергия адсорбции. Важно отметить, что дибензотиофен через атомы S по  $\sigma$ -типу координируется с атомом Mo,  $\pi$ -орбитали атомов бензольных колец в верхней занятой молекулярной орбитали комплекса не участвуют, что также свидетельствует о  $\sigma$ -характере связи молекулы дибензотиофена с кластером  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  (рис. 6, а, б).

Тиофен и его производные гидрируются труднее, чем меркаптаны [9]. В случае взаимодействия  $\text{Mo}_3\text{S}_6-\text{SH}_2 +$  тиофен (рис. 6, в, г) происходит поэтапное гидрирование тиофена. Интересно отметить, что в процессе гидрогенолиза тиофена за счет взаимодействия SH-группы катализатора с  $\text{H}_2$  образуется  $\text{H}_2\text{S}$  [14].

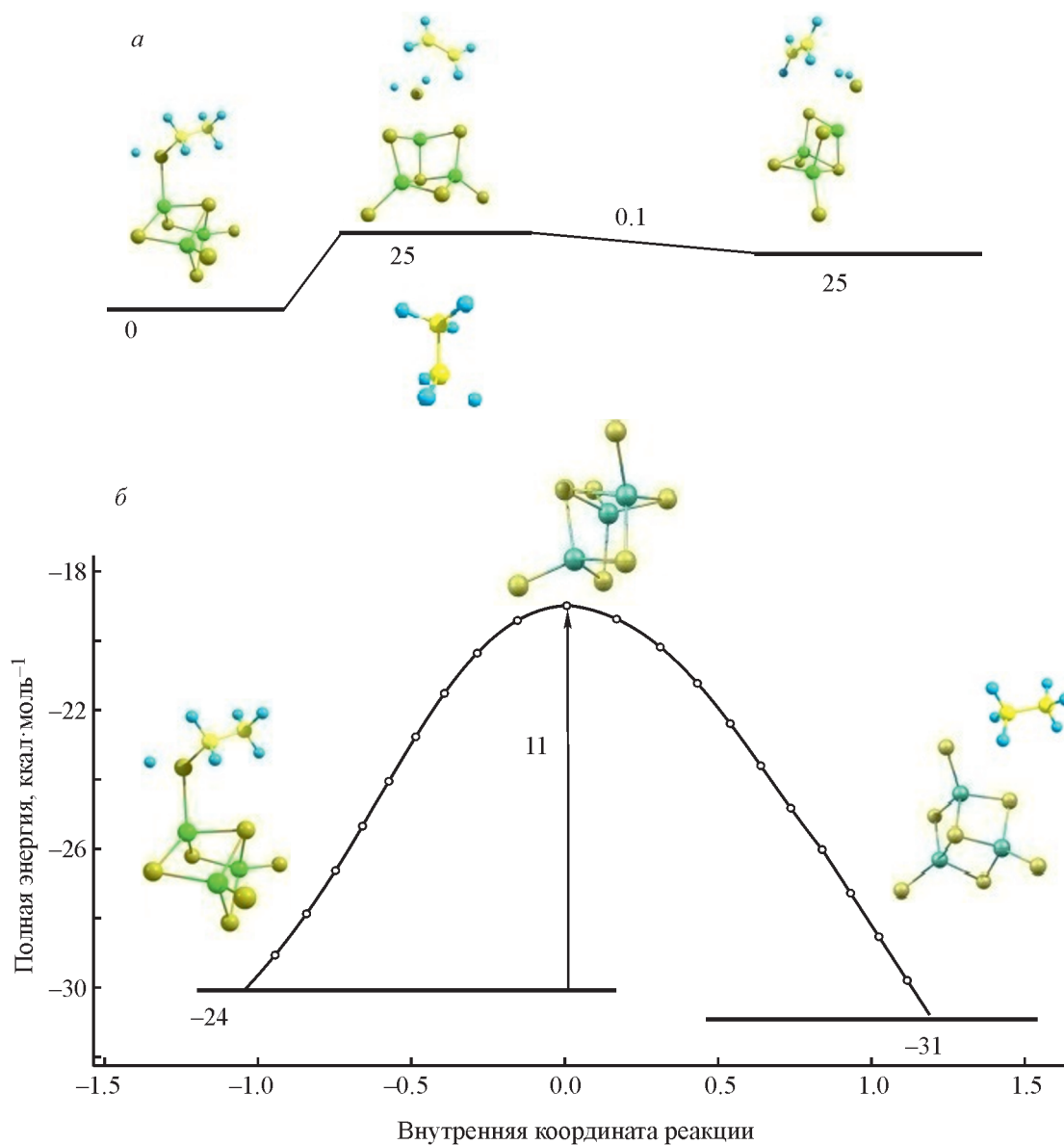


Рис. 5. Энергетические характеристики реакции взаимодействия этантиола с кластером  $\text{Mo}_3\text{S}_6$ : энергии локальных минимумов стадии образования  $\text{Mo}_3\text{S}_6\text{-SH}_2$  и этилена (а) и поверхности потенциальной энергии стадии образования  $\text{Mo}_3\text{S}_7$  и этана (б).

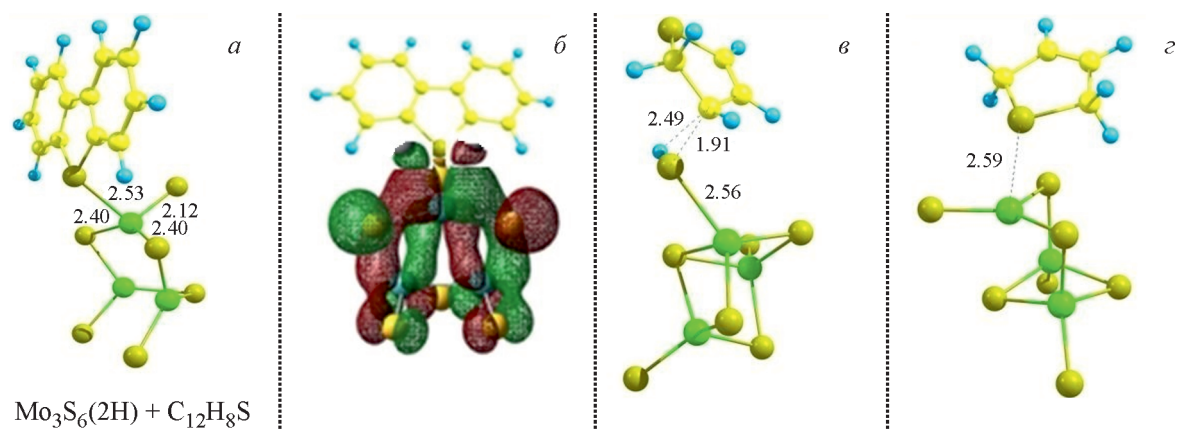


Рис. 6. Оптимизированная структура комплексов  $\text{Mo}_3\text{S}_6$  + дибензтиофен (а) и контур ее верхней занятой молекулярной орбитали (б), комплексов  $\text{Mo}_3\text{S}_6\text{-SH}_2$  + тиофен (в, г).

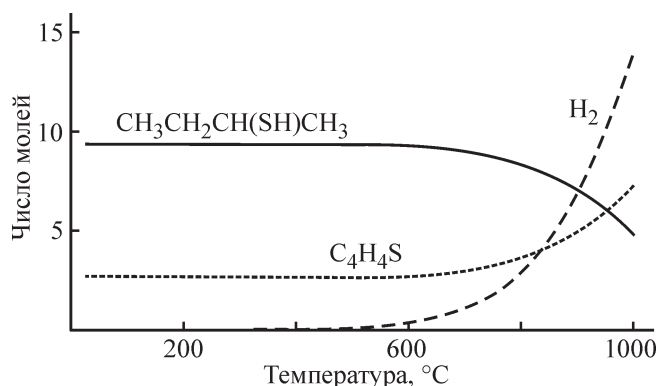
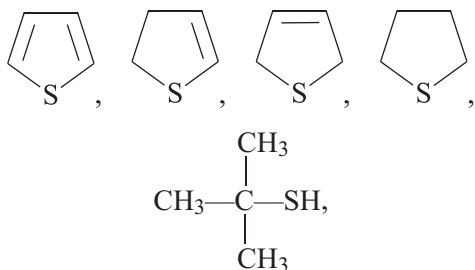


Рис. 7. Температурная зависимости равновесного состава продуктов реакции гидрирования тиофена без его деструкции.

Термодинамическую устойчивость продуктов реакции гидрирования тиофена оценим по равновесному составу продуктов гидрирования. Возможные продукты реакции гидрирования тиофена без его деструкции следующие:



CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH, CH<sub>3</sub>CH(SH)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>SH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH(SH)CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—S—CH<sub>3</sub>. Устойчивыми при давлении 7 МПа во всем интервале температур являются молекулы бутан-2-тиола и тиофена (рис. 7).

### Выводы

В процессе гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья в присутствии каталитических систем на основе сульфида молибдена активными центрами катализатора, на которых протекают первичные реакции молекул водорода и серосодержащих соединений, являются валентно-ненасыщенные атомы молибдена, расположенные на гранях кристаллической структуры кластера MoS<sub>2</sub>. Серосодержащие соединения (меркаптаны, тиофен, дибензотиофен) взаимодействуют с MoS<sub>2</sub> по σ-механизму, при деструкции хемосорбированных серосодержащих соединений атомы серы входят в координационную сферу атома молибдена кластера MoS<sub>2</sub>, а в присутствии H<sub>2</sub> могут выделяться в виде H<sub>2</sub>S. Сероводород в атмосфере H<sub>2</sub> при

взаимодействии с активными центрами катализатора MoS<sub>2</sub> выступает в роли донора водорода.

### Финансирование работы

Исследование выполнено на базе Института нефтехимического синтеза РАН за счет гранта Российского научного фонда.

### Конфликт интересов

Авторы не имеют конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Кадиев Хусаин Магамедович, д.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8705-114X>  
Гюльмалиев Агаджан Мирза-оглы, д.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2458-6686>  
Кадиева Малкан Хусаиновна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9964-4516>

### Список литературы

- [1] Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х. Синтез и свойства наноразмерных систем в качестве катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 327–351. <https://doi.org/10.7868/S0028242114050062> [Khadzhiev S. N., Kadiev Kh. M., Kadieva M. Kh. Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock // Petrol. Chem. 2014. V. 54. N 5. P. 323–346. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050065>].
- [2] Khadzhiev S. N., Kadiev Kh. M., Yampolskaya G. P., Kadieva M. Kh. Trends in the synthesis of metal oxide nanoparticles through reverse microemulsions in hydrocarbon media // Adv. Colloid Interface Sci. 2013. V. 197–198. P. 132–145. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.05.003>
- [3] Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н., Кадиева М. Х. Синтез и применение наночастиц полифункционального катализатора для гидроконверсии природного битума // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 337–348. <https://doi.org/10.7868/S0028242113050031> [Kadiev Kh. M., Khadzhiev S. N., Kadieva M. Kh. Synthesis and use of polyfunctional catalyst nanoparticles for hydroconversion of natural bitumen // Petrol. Chem. 2013. V. 53. N 5. P. 298–308. <https://doi.org/10.1134/S0965544113050034>].
- [4] Томина Н. Н., Пимерзин А. А., Моисеев И. К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII. № 4. С. 41–52.
- [5] Никульшин П. А., Томина Н. Н., Пимерзин А. А. Активность катализаторов гидродесульфиру-

- ния на основе гетерополисоединений молибдена 6 ряда в реакции гидрогенолиза тиофена // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 9. С. 54–57.
- [6] *Krebs E., Daudin A., Raybaud P.* DFT study of CoMoS and NiMoS catalysts: From nano-crystallite morphology to selective hydrodesulfurization // *Oil Gas Sci. Technol.* 2009. V. 64. N 6. P. 707–718. <https://doi.org/10.2516/ogst/2009004>
- [7] *Никульшин П. А., Еремина Ю. В., Томина Н. Н., Пимерзин А. А.* Влияние природы предшественников алюмоникельмолибденовых катализаторов на их активность в гидроdesульфировании // *Нефтехимия.* 2006. Т. 46. № 5. С. 371–376 [*Nikul'shin P. A., Eremina Yu. V., Tomina N. N., Pimerzin A. A.* Influence of nature of precursors of aluminum-nickel-molybdenum catalysts on their performance in hydrodesulfurization // *Petrol. Chem.* 2006. V. 46. N 5. P. 343–348. <https://doi.org/10.1134/S0965544106050070>].
- [8] *Breyse M., Djega-Mariadassou G., Pessayre S., Geantet C., Vrinat M., Perot G., Lemaire M.* Deep desulfurization: Reactions, catalysts and technological challenges // *Catal. Today.* 2003. V. 84. P. 129–138. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00266-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00266-9)
- [9] *Калечиц И. В.* Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив. М.: Химия, 1973. С. 240–255.
- [10] *Qing T., De-en J.* Stabilization and band-gap tuning of the 1T-MoS<sub>2</sub> monolayer by covalent functionalization // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 3743–3748. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00986>
- [11] *Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Гюльмалиев А. М., Кадиева М. Х.* Свойства и структура наноразмерных каталитических систем на основе сульфидов молибдена // *Наногетероген. катализ.* 2017. Т. 2. № 2. С. 110–118. <https://doi.org/10.1134/S2414215817020046> [*Khadzhiiev S. N., Kadiev Kh. M., Gulmaliev A. M., Kadieva M. Kh.* Properties and structure of nanosized catalyst systems based on molybdenum sulfides // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 14. P. 1277–1286. <https://doi.org/10.1134/S0965544117140043>].
- [12] *Dumeignil F., Paul J.-F., Veilly E., Qian E. W., Ishihara A., Payen E., Kabe T.* Description of coordinatively unsaturated sites regeneration over MoS<sub>2</sub>-based HDS catalysts using <sup>35</sup>S experiments combined with computer simulations // *Appl. Catal. A: General.* 2005. V. 289. P. 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.025>
- [13] *Cristol S., Paul J.-F., Payen E., Bougeard D., Hutschka F., Clemendot S.* DBT derivatives adsorption over molybdenum sulfide catalysts: A theoretical study // *J. Catal.* 2004. V. 224. P. 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.008>
- [14] *Kogan V. M., Isaguliants G. V.* The HDS mechanism: Which «auxiliary» process takes place — sulfur isotopic exchange or replacement — and why is it important to know it? // *Catal. Today.* 2008. V. 130. N 1. P. 243–248. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.02>
-

## РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ПО НЕСТАЦИОНАРНЫМ ДАННЫМ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С НЕИДЕАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ

© Н. И. Кольцов

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова,  
428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15  
E-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 декабря 2020 г.

После доработки 20 февраля 2020 г.

Принята к публикации 26 февраля 2021 г.

*Разработан метод определения по нестационарным данным констант скоростей стадий химических реакций, протекающих в изотермическом безградиентном реакторе по неидеальному кинетическому закону Марселина–Де Донде. Метод позволяет оценивать интервалы изменения значений констант скоростей стадий с учетом ошибок измерений концентраций реагентов без использования оптимизационных алгоритмов. Приведен пример, показывающий хорошую точность решения обратной задачи оценки значений констант скоростей стадий для реакции получения 4-трет-бутилпирокатехина предлагаемым методом.*

Ключевые слова: обратная задача; интервалы констант скоростей стадий; химические реакции; неидеальная кинетика; нестационарные эксперименты; безградиентный реактор

DOI: 10.31857/S0044461821040137

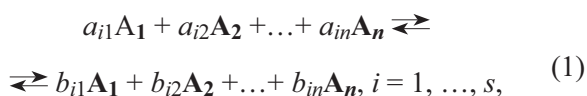
Обратная задача химической кинетики, связанная с оценкой значений констант скоростей элементарных стадий сложных реакций, традиционно решается на основе идеального закона действующих масс с применением оптимизационных алгоритмов [1, 2]. Нами разработаны подходы к решению этой задачи без использования оптимизационных алгоритмов [3–5], позволяющие повысить точность оценок значений констант скоростей стадий за счет упрощения (линеаризации) кинетических моделей и учета погрешностей измерений экспериментальных данных. Представляет интерес исследовать точность решения обратной задачи на основе более общих кинетических законов, учитывающих влияние различных неидеальных факторов (изменения активностей, взаимное влияние реагентов, неоднородность реакционной среды и др.).

Цель исследования — разработать метод решения обратной задачи по нестационарным данным без

использования оптимизационных алгоритмов для химических реакций, протекающих по неидеальным кинетическим законам Марселина–Де Донде [6–8] в открытом изотермическом безградиентном реакторе.

### Методическая часть

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую через элементарные стадии вида



где  $i$  — номер стадии;  $s$  — число стадий;  $\mathbf{A}_j$  — реагенты;  $j$  — номер реагента;  $n$  — число реагентов;  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты.

Нестационарный режим такой реакции в изотермическом безградиентном реакторе описывается си-

стемой нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений [1, 2]

$$A_j'(t) = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{j0} - q A_j, j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где  $r_i(k_i, f_j)$ ,  $r_{-i}(k_{-i}, f_j)$  — кинетические законы стадий в прямом и обратном направлениях (1/с);  $k_i$ ,  $k_{-i}$  — константы скоростей стадий (1/с);  $f_j$  — безразмерные термодинамические функции неидеальности реагентов;  $A_j$  — концентрации  $N$  независимых реагентов (мол. доли);  $t$  — время (с);  $A_{j0}$  — начальные условия;  $q_0$ ,  $q$  — начальная и текущая скорости потока в реакторе (1/с).

Рассмотрим неидеальный кинетический закон Марселина–Де Донде [6–8]:

$$r_i = r_{i0} \exp(\sum a_{ij} \mu_j), r_{-i} = r_{-i0} \exp(\sum b_{ij} \mu_j), i = 1, \dots, s, \quad (3)$$

где  $r_{i0}$ ,  $r_{-i0}$  — кинетические множители (1/с);  $\mu_j$  — безразмерные потенциалы Фейнберга [21]:

$$\mu_j = \mu_{j0} + \ln A_j + f_j(A_j), j = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Для идеальной кинетики функция  $f_j = 0$  и выражения (3), (4) совпадают с законом действующих масс  $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}}$ ,  $r_{-i} = k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$ . Для неидеальной кинетики эта функция может быть определена в виде, аналогичном [23, 24], с учетом неоднородности реакционной среды  $f_j = A_j^{\gamma_j}$ , где  $\gamma_j$  — параметры, характеризующие влияние среды на концентрации реагентов. Например, при  $\gamma_j = 1$  этой функции соответствует кинетический закон

$$r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}} \exp(A_j^{a_{ij}}), r_{-i} = k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}} \exp(A_j^{b_{ij}}). \quad (5)$$

Обозначим экспериментальные значения концентраций реагентов в моменты времени  $t_k$  через  $A_{jk}$ ,  $k = 1, \dots, K^* + 1$ . Соединим для каждого реагента соответствующие этим значениям точки гладкой кривой (сплайном) из  $K^*$  полиномиальных фрагментов:

$$A_{jk}(t) = \sum_p a_{jkp} t^p, k = 1, 2, \dots, K^*, \quad (6)$$

где  $a_{jkp}$  — коэффициенты  $k$ -того фрагмента сплайна степени  $p \geq 3$  для  $j$ -того реагента [5].

Выберем  $3 \leq K \leq K^*$  участков (наборов смежных фрагментов) сплайн-кривой с различной типовой динамикой (быстрая, средняя и медленная релаксация) и по одной опорной точке в середине (примерно) каждого участка. Рассчитаем в этих опорных точках

концентрации реагентов (6) и скорости их изменения (производные от концентраций)

$$A_{jk}'(t) = p \sum a_{jkp} t^{p-1}, k = 1, 2, \dots, K^*. \quad (7)$$

Подставим эти значения в (2)–(5) и получим систему из  $K \times N$  линейных уравнений относительно  $s \leq s^* \leq 2s$  неизвестных констант скоростей стадий:

$$\sum (b_{ik} - a_{ik}) [r_i(k_i, k_{-i}, f_j) - r_{-i}(k_i, k_{-i}, f_j)] + q_{0k} A_{j0k} - q A_{jk} = A_{jk}'. \quad (8)$$

Эта система разрешима тогда, когда число ее уравнений не превышает числа неизвестных

$$L \equiv K \times N \leq s^*. \quad (9)$$

Рассмотрим различные варианты реализации условия (9). Если  $L = s^*$ , то константы скоростей всех стадий определяются точно и однозначно

$$k_i = \Delta_i / \Delta, k_{-i} = \Delta_{-i} / \Delta, i = 1, \dots, s, \quad (10)$$

где  $\Delta \neq 0$  и  $\Delta_i$ ,  $\Delta_{-i}$  — главный и вспомогательные определители системы (8), удовлетворяющие условиям физичности  $\Delta_i \Delta > 0$ ,  $\Delta_{-i} \Delta \geq 0$ .

Если  $L < s^*$ , то значения  $s^* - L$  констант определяются неоднозначно, только с точностью до произвольной постоянной.

Для полноты учета всех исходных данных разделим их на типовые качественно различные участки: быстрой, средней и медленной релаксации. При этом из условия (9) следует, что для разрешимости обратной задачи достаточно  $K \leq s^*/N$  участков (опорных точек). Если  $K = 1$  (достаточно одного участка), то для учета остальных участков систему (8) следует решать для всех трех участков отдельно (независимо). Среднее арифметическое полученных решений дает приближенные, но однозначные значения констант скоростей стадий:

$$k_i = \sum_k k_{i,k} / K, k = 1, \dots, K, \quad (11)$$

где  $k_{i,k} = [A_{jk}' - (q_{0k} A_{j0k} - q A_{jk})] / \sum (b_{ik} - a_{ik}) r_i(f_j)$ .

Если для выполнения условия (9) необходимо два участка ( $K = 2$ ), то систему (8) можно решать один раз по формуле (10) или для всех различных комбинаций пар участков отдельно по формуле (11). Если для выполнения условия (9) необходимо три участка, то систему (8) достаточно решить один раз по формуле (10), так как в этом случае учитываются релаксационные характеристики всех участков.

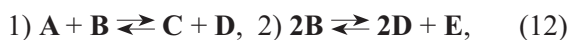


Соотношения (10), (11) позволяют определить точечные значения констант скоростей стадий при отсутствии ошибок измерений (шума). Для учета влияния шума рассчитаем интервальные оценки значений констант  $[\min k_{\pm i}, \max k_{\pm i}]$  по формулам (2)–(11), задавая различные уровни шума и соответствующие зашумленные значения концентраций реагентов  $A_{jk}^* = A_{jk}[1 + R_{jk}\text{sgn}(R_{jk} - 0.5)S/100]$ , где  $R_{jk} \in (0, 1)$  — случайные числа,  $S$  — уровень шума (%). Погрешность решений обратной задачи оценим по относительным среднеквадратичным отклонениям концентраций  $R_{A_j} = 100 \sum [(A_{jk} - A_{jk}^*)^2 / A_{jk}^2]^{0.5} / K$ , где  $A_{jk}^*$  — расчетные значения концентраций реагента  $j$  в моменты времени  $t_k$ , найденные численным интегрированием уравнений (2)–(5) с учетом шума при расчетных значениях констант скоростей стадий (10), (11).

Применим описанный метод для расчета интервалов изменения значений констант скоростей стадий реакции получения 4-трет-бутилпирокатехина с учетом неидеальности реакционной среды.

### Экспериментальная часть

Реакция получения 4-трет-бутилпирокатехина окислением 4-трет-бутилфенола пероксидом водорода в присутствии титаносиликатных катализаторов экспериментально изучалась в закрытом изотермическом реакторе [9] в предположении ее протекания по механизму [10]



где  $\mathbf{A}$  — 4-трет-бутилфенол ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ ),  $\mathbf{B}$  — пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\mathbf{C}$  — 4-трет-бутилпирокатехин ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ),  $\mathbf{D}$  —  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\mathbf{E}$  —  $\text{O}_2$ .

В работе [10] для этого механизма в рамках идеального закона действующих масс на основе нестационарных значений концентраций реагентов с помощью оптимизационных алгоритмов были рассчитаны константы скоростей стадий при  $50^\circ\text{C}$ :  $k_{1,\text{опт}} = 0.233$ ,  $k_{2,\text{опт}} = 0.535 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  с ошибкой  $R_A < 10.4\%$ .

### Обсуждение результатов

Решим для реакции получения 4-трет-бутилпирокатехина обратную задачу с использованием неидеального кинетического закона (3)–(5) с потенциалами реагентов, соответствующими неоднородной реакционной среде, аналогичными [6–8]:

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_{A0} + \ln A + A, \quad \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + B, \quad (13) \\ \mu_C &= \mu_{C0} + \ln C + C^4, \quad \mu_D = \mu_{D0} + \ln D + D, \\ \mu_E &= \mu_{E0} + \ln E + E. \end{aligned}$$

Запишем для схемы (12) с учетом (13) уравнения (2) для закрытого изотермического безградиентного реактора:

$$A' = -r_1 + r_{-1}, \quad B' = -r_1 + r_{-1} - 2r_2 + 2r_{-2}, \quad (14)$$

$$\begin{aligned} C' &= r_1 - r_{-1}, \quad D' = r_1 - r_{-1} + 2r_2 - 2r_{-2}, \\ E' &= r_2 - r_{-2}, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $A, B, C, D, E$  — концентрации реагентов  $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \mathbf{D}, \mathbf{E}$ ;  $r_1 = k_1 A B \exp(A) \exp(B)$ ,  $r_{-1} = k_{-1} C D \exp(C) \exp(D)$ ,  $r_2 = k_2 B^2 \exp(B) \exp(B)$ ,  $r_{-2} = k_{-2} D^2 E \exp(D) \exp(D) \times \exp(E)$ .

Для системы (14), (15) выполняются три независимых закона сохранения:  $A + C = A_0 + C_0 = 1$ ,  $B + D = 1$ ,  $B + C + 2E = 1$ , т. е. в механизме (12) участвуют только два независимых реагента. Выразим из этих законов сохранения, например,  $C, D$  и  $B$  через  $A$  и  $E$  ( $C = 1 - A$ ,  $D = 1 - A + 2E$ ,  $B = A - 2E$ ), подставим найденные выражения в (14), (15) и получим эквивалентную систему уравнений

$$A' = -k_1 A B \exp(A) \exp(B) + k_{-1} C D \exp(C) \exp(D), \quad (16)$$

$$\begin{aligned} E' &= k_2 B^2 \exp(B) \exp(B) - \\ &- k_{-2} D^2 E \exp(D) \exp(D) \exp(E). \end{aligned} \quad (17)$$

Применим соотношения (6)–(11) для оценки значений констант скоростей стадий реакции получения 4-трет-бутилпирокатехина, описываемой системой (16), (17). В работе [10] для оценки значений констант скоростей стадий использовались усредненные экспериментальные данные (4 точки), измеренные в трех опытах. Расширим эти данные (увеличим число точек) с помощью модельного опыта, решая прямую задачу при значениях констант скоростей стадий [10]. Пересчитаем их в  $1/\text{с}$ :  $k_1^* = 0.233 \times 0.12 = 0.0280$ ,  $k_2^* = 0.535 \times 0.12 = 0.0642$  при начальных концентрациях  $[A]_0 = 0.12$ ,  $[E]_0 = 0$  [ $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ], что соответствует начальным условиям  $A_0 = 1$ ,  $E_0 = 0$ . Проинтегрируем систему (16), (17) при этих начальных условиях с шагом  $\Delta t = 0.1$  на интервале  $[0, 10]$ , вычислим концентрации реагентов в 11 узловых точках и примем их за исходные данные (см. рисунок). Соединим эти точки кривыми и разобьем их на участки быстрой  $\{1-3\}$ , средней  $\{4-9\}$  и медленной  $\{10-11\}$  релаксации, соответствующие интервалам времени  $[0, 2]$  и  $[3, 8]$  и  $[9, 10]$ . Так как число независимых реагентов  $N = 2$  и число неизвестных констант  $s^* = 2$ , то для выполнения условия (9)  $K \times N \leq s^*$  достаточно  $K \leq s^*/N = 1$  участка (любой одной опорной точки). В этом случае, как отмечалось выше, для учета остальных участков систему (8) следует решать для всех трех участков

Константы скоростей стадий реакции получения 4-трет-бутилпирокатехина окислением 4-трет-бутилфенола пероксидом водорода в присутствии титаносиликатных катализаторов в зависимости от уровня шума

Шум $S$ , %	Константы скоростей стадий, 1/с						Средние значения констант, 1/с		Среднеквадратичное отклонение $R_A$ , %
	$k_{1,1}$	$k_{2,1}$	$k_{1,2}$	$k_{2,2}$	$k_{1,3}$	$k_{2,3}$	$k_{1,ср}$	$k_{2,ср}$	
0	0.0306	0.0765	0.0218	0.0708	0.0205	0.0437	0.0243	0.0637	3.2768
5	0.0370	0.0993	0.0268	0.1057	0.0205	0.0437	0.0281	0.0829	2.2984
10	0.0451	0.1220	0.0335	0.1416	0.0205	0.0437	0.0330	0.1025	1.3716
15	0.0553	0.1515	0.0426	0.1961	0.0205	0.0437	0.0395	0.1304	0.8210
20	0.0685	0.1901	0.0554	0.2833	0.0205	0.0437	0.0481	0.1724	1.1989

отдельно (независимо). Выберем три опорные точки в серединах этих участков, рассчитаем в этих точках по формулам (6), (7) концентрации реагентов  $A_1$ ,  $E_1$ ,  $A_2$ ,  $E_2$ ,  $A_3$ ,  $E_3$  и скорости их изменения  $A_1'$ ,  $E_1'$ ,  $A_2'$ ,  $E_2'$ ,  $A_3'$ ,  $E_3'$ . Подставим полученные значения в уравнения (16), (17) и получим три системы из двух уравнений относительно двух неизвестных:

$$\begin{aligned} -k_1 A_1 (A_1 - 2E_1) \exp(A_1) \exp(A_1 - 2E_1) = \\ = A_1', \quad k_2 (A_1 - 2E_1)^2 \exp(A_1 - 2E_1)^2 = E_1', \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} -k_1 A_2 (A_2 - 2E_2) \exp(A_2) \exp(A_2 - 2E_2) = \\ = A_2', \quad k_2 (A_2 - 2E_2)^2 \exp(A_2 - 2E_2)^2 = E_2', \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} -k_1 A_3 (A_3 - 2E_3) \exp(A_3) \exp(A_3 - 2E_3) = \\ = A_3', \quad k_2 (A_3 - 2E_3)^2 \exp(A_3 - 2E_3)^2 = E_3'. \end{aligned} \quad (20)$$

Решая эти уравнения независимо по формуле (11), найдем три пары значений констант скоростей стадий

$$\begin{aligned} k_{1,1} = -A_1' / [A_1 (A_1 - 2E_1) \exp(A_1) \exp(A_1 - 2E_1)], \\ k_{2,1} = E_1' / [(A_1 - 2E_1)^2 \exp(A_1 - 2E_1)^2], \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} k_{1,2} = -A_2' / [A_2 (A_2 - 2E_2) \exp(A_2) \exp(A_2 - 2E_2)], \\ k_{2,2} = E_2' / [(A_2 - 2E_2)^2 \exp(A_2 - 2E_2)^2], \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} k_{1,3} = -A_3' / [A_3 (A_3 - 2E_3) \exp(A_3) \exp(A_3 - 2E_3)], \\ k_{2,3} = E_3' / [(A_3 - 2E_3)^2 \exp(A_3 - 2E_3)^2]. \end{aligned} \quad (23)$$

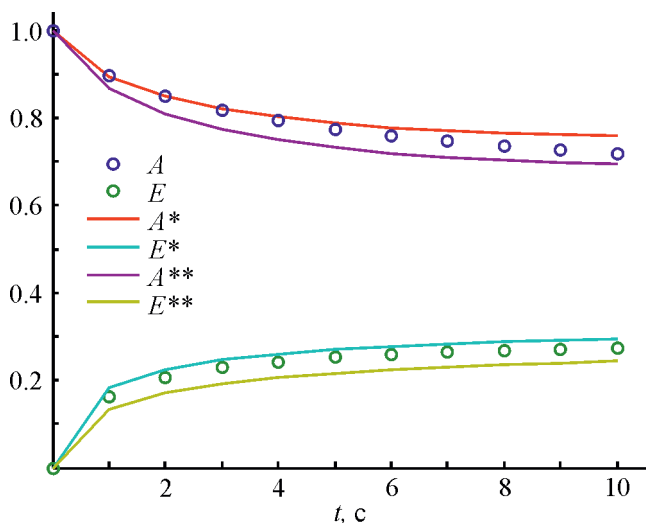
В таблице приведены результаты численного расчета констант скоростей стадий и их средние значения при разном уровне шума.

Для функций неидеальности (13) при уровне шума  $S \leq 20\%$  решениями обратной задачи с погрешностью  $R_A < 3.3\%$  являются интервалы значений констант скоростей стадий  $k_1 \in [0.0243, 0.0481]$ ,  $k_2 \in [0.0637, 0.1724]$ , которые включают значения констант  $k_1^* = 0.0280$ ,  $k_2^* = 0.0642$ , рассчитанные в [10] с помощью оптимизационных методов. Экспериментальные значения (точки) и расчетные зависимости нестационарных концентраций реагентов  $A$  и  $E$  при разном уровне шума  $S$  приведены на рисунке.

Приведенные на рисунке зависимости показывают близость экспериментальных и расчетных значений концентраций реагентов, что подтверждает достаточно высокую точность решения обратной задачи по предлагаемому в данной статье методу.

## Выводы

Разработан метод решения обратной задачи химической кинетики для реакций, протекающих в открытом изотермическом безградиентном реакторе по неидеальным отличным от закона действующих масс кинетическим законам. Метод позволяет по нестационарным экспериментальным данным с учетом



Экспериментальные (точки) и расчетные зависимости концентраций реагентов  $A$  и  $E$  от времени при уровнях шума  $S = 0\%$  ( $A^*$ ,  $E^*$ ) и  $S = 20\%$  ( $A^{**}$ ,  $E^{**}$ ).

ошибок измерений оценивать интервалы изменения значений констант скоростей стадий без использования оптимизационных алгоритмов. Результативность метода показана на примере реакции получения 4-*трет*-бутилпирокатехина, протекающей по неидеальному кинетическому закону Марселина–Де Донде.

### Благодарности

Автор выражает благодарность за участие в обсуждении работы В. Х. Федотову.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Кольцов Николай Иванович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2264-1370>

### Список литературы

- [1] Исмагилова А. С., Спивак С. И. Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Acad. Publ., 2013. P. 91–110.
- [2] Ягола А. Г., Янфей В., Степанова И. Э., Титаренко В. Н. Обратные задачи и методы их решения. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2014. С. 113–141.
- [3] Федотов В. Х., Кольцов Н. И., Гайдай Н. А., Агафонов Ю. А., Ботавина М. А., Лapidус А. Л. Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 5. С. 582–591 [Fedotov V. Kh., Kol'tsov N. I., Gaidai N. A., Agafonov Yu. A., Botavina M. A., Lapidus A. L. Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 5. P. 719–726. <https://doi.org/10.1134/S1070427216050062>].
- [4] Fedotov V. Kh., Kol'tsov N. I. The inverse problem solution for catalytic reactions // XXII Intern. Conf. Chem. Reactors (CHEMREACTOR-22). London, Sept. 19–23, 2016. P. 377–378.
- [5] Кольцов Н. И. Метод определения констант скоростей стадий химических реакций в закрытом безградиентном реакторе // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 10. С. 1474–1481. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100096> [Kol'tsov N. I. Method for determining the rate constants of chemical reaction stages in an enclosed gradientless reactor // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 10. P. 1544–1552. <https://doi.org/10.1134/S1070427220100092>].
- [6] Вukov V. I., Gorban A. N., Yablonskii G. S. Description of nonisothermal reactions in terms of Marcelin-deDonder kinetics and its generalizations // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. N 3–4. P. 261–265. <https://doi.org/10.1007/BF02066307>
- [7] Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Описание неизотермических реакций в рамках уравнений неидеальной химической кинетики // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1239–1248.
- [8] Gorban A. N., Kolokol'tsov V. N. Generalized mass action law and thermodynamics of nonlinear markov processes // Math. Model. Natural Phenom. 2015. V. 10. N 5. P. 16–46. <https://doi.org/10.1051/mmnp/201510503>
- [9] Talipova R. R., Kharrasov R. U., Agliullin M. R., Badikova A. D., Kutepov B. I. Selective oxidation of 4-tertbutylphenol by hydrogen peroxide in the presence of titanosilicates // Appl. Petrochem. Res. 2016. N 6. P. 419. <https://doi.org/10.1007/s13203-016-0169-7>
- [10] Спивак С. И., Кантор О. Г., Морозкин Н. Д. Контроль качества моделей химической кинетики при решении задачи оптимизации процесса получения 4-*трет*-бутилпирокатехина // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 3. С. 383–391. <https://doi.org/10.31857/S0040357120020189> [Spivak S. I., Kantor O. G., Morozkin N. D. Quality control of chemical kinetics models for optimizing the process of obtaining 4-tert-butylpyrocatechol // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. N 3. P. 513–521. <https://doi.org/10.1134/S0040579520020177>].

## ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО МЕТИЛ-*трет*-БУТИЛОВОГО ЭФИРА

© М. М. Космынина<sup>1</sup>, В. Е. Трохин<sup>1,2</sup>, Ю. М. Луговой<sup>2</sup>,  
А. К. Попов<sup>1,2</sup>, А. А. Казаков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> АО «ЭКОС-1»,

107023, г. Москва, ул. Электrozаводская, д. 24, стр. 3

<sup>2</sup> АО Научный центр «Малотоннажная химия»,

107564, г. Москва, ул. Краснобогатyrская, д. 42, стр. 1

E-mail: 014909578@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2020 г.

После доработки 26 февраля 2021 г.

Принята к публикации 26 февраля 2021 г.

*Исследована ректификационная очистка органического растворителя метил-трет-бутилового эфира с получением продукта особой чистоты. Найдены коэффициенты разделения метил-трет-бутилового эфира и основных примесей, содержащихся в техническом продукте. Установлены статические и гидродинамические параметры проведения процесса. Показана эффективность метода периодической ректификации для малотоннажного производства особо чистого метил-трет-бутилового эфира.*

Ключевые слова: *особо чистый метил-трет-бутиловый эфир; периодическая ректификация; малотоннажная химия; коэффициенты активности; показатели качества; микропримеси*

DOI: 10.31857/S0044461821040149

Настоящая работа посвящена изучению процесса ректификационной очистки технического метил-трет-бутилового эфира от микропримесей. Получаемый продукт — метил-трет-бутиловый эфир особой чистоты — применяется во многих областях, например, в качестве экстрагента при химических и физико-химических анализах, в качестве растворителя в электронике и оптоэлектронике, при производстве фармацевтических субстанций в качестве экстрагента или растворителя. Содержание основного вещества должно составлять не менее 99.7 мас%, воды — не более 0.05 мас%, примесей элементов — не более  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  мас%. Производство продуктов такого качества в России в настоящее время отсутствует.

На малотоннажном производстве химических реактивов и реагентов квалификаций ч., ч.д.а. и ос.ч. це-

лесообразна реализация периодических процессов.\* Для очистки растворителей с невысокой температурой кипения (температура кипения метил-трет-бутилового эфира 55.2°C) от примесей часто используют метод периодической ректификации при атмосферном давлении в связи с его универсальностью, доступностью и относительно простой реализацией.

В качестве исходного сырья рассматривался технический метил-трет-бутиловый эфир, который выпускается в значительных количествах на отечественных предприятиях и используется в качестве добавки в моторное топливо. Содержание основного вещества в техническом метил-трет-бутиловом эфире состав-

\* Девярых Г. Г., Еллиев Ю. Е. Глубокая очистка веществ. Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов. 2-е изд., испр. и доп. М.: Высш. шк., 1990. С. 82.

ляет около 98 мас%, воды, метанола и трет-бутанола — до 0.5–1 мас% каждого, что обусловлено способом получения метил-трет-бутилового эфира. Наиболее распространенным способом получения метил-трет-бутилового эфира в промышленности является взаимодействие метанола и изобутена в присутствии кислотных катализаторов [1].

Цель работы — исследование процесса ректификационной очистки метил-трет-бутилового эфира. Для обоснования применимости выбранного метода очистки проводили исследование равновесия жидкость–пар в области малых концентраций.

### Экспериментальная часть

Исследование равновесия жидкость–пар проводили при атмосферном давлении (99.325 Па) и температуре кипения 55.2°C циркуляционным методом на приборе типа Отмера [2]. Количественный анализ жидкой и паровой фаз выполняли методом газожидкостной хроматографии на приборе Хроматэк-Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк») при следующих условиях: сорбент — Полисорб-1, детектор по теплопроводности,  $T_{\text{кол}} = 40^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{исп}} = 120^\circ\text{C}$ . Обработка результатов анализов осуществлялась методом внутренней нормализации по примесям. На основании полученных значений концентраций были рассчитаны экспериментальные значения коэффициентов разделения примесей  $\alpha$  [3]. Идеальные коэффициенты разделения  $\alpha_{\text{ид}}$  рассчитаны с использованием справочных данных (табл. 1).\*

Для исследования условий ректификационной очистки метил-трет-бутилового эфира и получения экспериментальных образцов высокочистого продукта использовалась опытно-промышленная установка [4], схема которой приведена на рис. 1. Высота колонны составляет 2 м, диаметр колонны 150 мм. В качестве насадки использованы стеклянные кольца Рашига  $6.2 \times 6.2 \times 0.6$  мм. Материал колонны, конденсатора, холодильника и сборников готовых продуктов — стекло; куб из нержавеющей стали.

Процесс ректификации проводится в периодическом режиме. Исходное сырье загружается в куб Р-2 установки из промежуточной емкости М-1. Далее проводят ректификацию при атмосферном давлении. Температура в кубе составляет 56–57°C. Вначале отбирается фракция дистиллята, обогащенная низкокипящими примесями (вода и метанол), в сборник Сб-8, затем наиболее чистые фракции — в Сб-9 и Сб-10. После того как в отбираемом дистилляте начнет возрастать доля тяжелокипящих примесей, процесс ректификации завершают.

Установлены следующие условия проведения процесса на используемой установке: сопротивление орошаемой насадочной части колонны 152 мм вод. ст. при рабочей нагрузке  $65.6 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$ , в точке подвисяния жидкой фазы  $L^* = 82 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$ .

В табл. 2 приведены показатели качества, по которым предъявляются повышенные требования к особо чистому метил-трет-бутиловому эфиру. Содержание воды определяли методом К. Фишера.\*\* Оптическая плотность метил-трет-бутилового эфира

Таблица 1

Характеристики разделения смесей состава метил-трет-бутиловый эфир–примесь

Примесь	Концентрация примеси в сырье, мас%	Коэффициент разделения $\alpha$	Коэффициент разделения $\alpha_{\text{ид}}$	Коэффициент активности $\gamma$
Изобутен	0–0.1	2.865	6.937	0.413
Изопентан	0–0.1	2.347	2.347	1
Метилизопропиловый эфир	0–0.05	2.214	2.214	1
втор-Бутилметиловый эфир	0–0.05	0.868	0.868	1
Метанол	0.1–1	2.420	0.682	3.574
трет-Бутанол	0.5–1	0.538–0.579	0.302	1.779–1.916
Изобутанол	0.1–0.15	0.199	0.094	2.108
Толуол	0–0.1	0.149	0.149	1

\* Свойства газов и жидкостей: справочное пособие / Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. С. 173.

\*\* Аналитическая химия. В 2 ч. / Под ред. В. П. Васильева. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш. шк., 1989. С. 276–281.

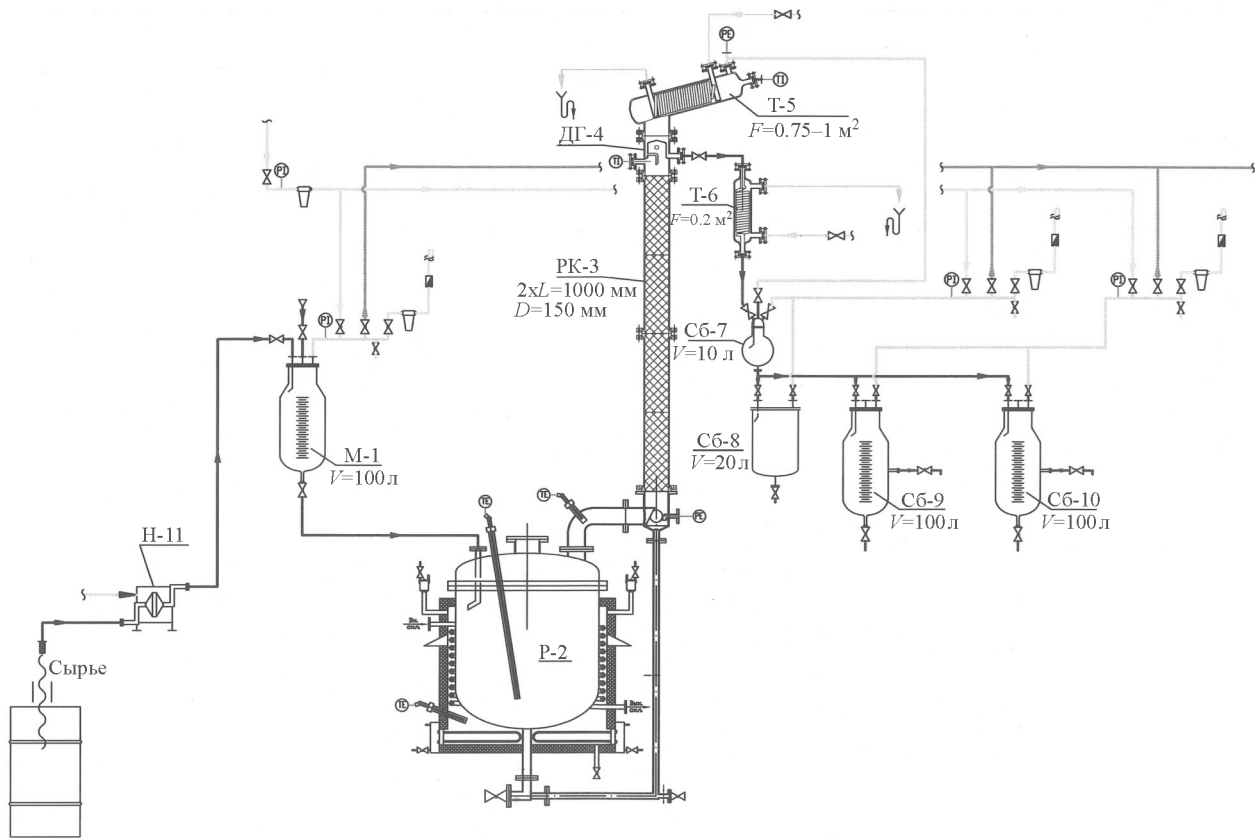


Рис. 1. Технологическая схема установки очистки метил-*трет*-бутилового эфира.

была определена спектрофотометрически на приборе UNICO 2800 (United Products & Instruments, Inc.) относительно дистиллированной воды в оптических кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Определение содержания микропримесей элементов проводили спектрометрическим методом

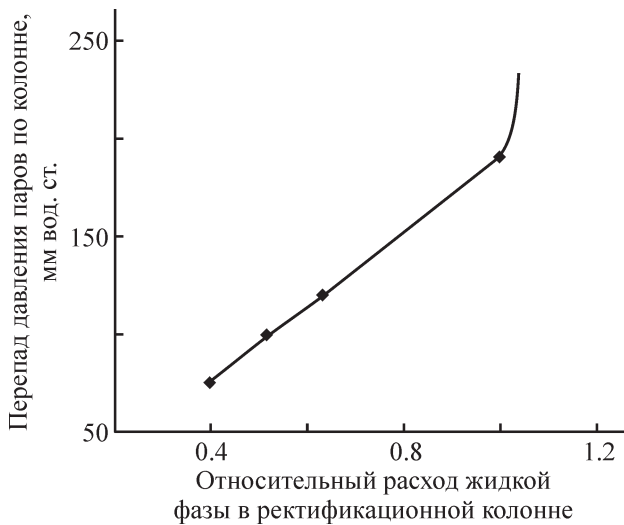


Рис. 2. Гидродинамическая характеристика ректификационной колонны.

атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo (Thermo Fisher Scientific); обработка результатов измерений осуществлялась с помощью программного обеспечения iTEVA.

Выход готового продукта составляет 80% от исходной загрузки. Образующиеся предгоны, отбираемые в начале процесса, и кубовые остатки используют для получения метил-*трет*-бутилового эфира более низких квалификаций.

### Обсуждение результатов

Наличие примесей (табл. 1) объясняется неполнотой протекания реакции синтеза метил-*трет*-бутилового эфира (метанол и изобутен) недостаточной очисткой сырья (вода, толуол, изопентан) и протеканием побочных реакций (*трет*-бутанол, диизобутилен, вода, диметилловый эфир [1] и другие простые эфиры). Методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии в кубовом остатке выявлены высококипящие разветвленные олефины с брутто-формулой  $C_8H_{16}$ , которые образуются при димеризации изобутена.

Таблица 2

Сравнение показателей качества метил-трет-бутилового эфира до и после очистки методом периодической ректификации

Показатель	До очистки	После очистки
Массовая доля метил-трет-бутилового эфира, мас%	97.95	99.92
Массовая доля примесей, мас%:		
трет-бутанол	0.28	0.08
метанол	0.50	Отсутствует
Массовая доля воды, мас%	0.10	0.01
Оптическая прозрачность (пропускание), %, при $\lambda$ , нм:		
220	40	50
250	80	90
260	90	95
290	99	99
Массовая доля примесей элементов, мас%:		
Ba	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Cd	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Co	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Cr	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Mn	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Hg	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
As	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Pb	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$

По коэффициентам активности компонентов бинарных растворов метил-трет-бутилового эфира с примесями (табл. 1) можно сделать вывод, что метил-трет-бутиловый эфир образует с углеводородами, простыми и сложными эфирами практически идеальные смеси ( $\gamma \rightarrow 1$ ), со спиртами — смеси со значительными отклонениями от идеальности, что в целом согласуется с литературными данными. Вода и метанол образуют с метил-трет-бутиловым эфиром азеотропные смеси, температура кипения азеотропа с метанолом  $51.6^\circ\text{C}$ , азеотропа с водой —  $52.6^\circ\text{C}$ .\* Из этого можно предположить, что в области малых концентраций примесей значение коэффициентов разделения существенно больше 1, что подтверждается полученными результатами.

### Выводы

Найдены значения коэффициентов разделения компонентов бинарных растворов метил-трет-бутилового эфира с примесями в области малых концентраций. Доказано, что смеси, которые отклоняются

от идеальных в широком диапазоне концентраций, также отклоняются от идеальных и при микроконцентрациях, что позволяет более точно подходить к выбору метода очистки веществ от микропримесей. Разработанная технология очистки методом периодической ректификации может быть использована для очистки технического метил-трет-бутилового эфира от микропримесей до продукта квалификации ос.ч.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

В. Е. Трохин разработал методику эксперимента; Ю. М. Луговой и В. Е. Трохин проводили исследование фазового равновесия на установке по типу Отмера; Ю. М. Луговой, В. Е. Трохин и М. М. Космынина проводили интерпретацию результатов хроматографических анализов; А. К. Попов, А. А. Казаков и В. Е. Трохин занимались созданием и пусконаладкой опытно-промышленной установки, получением образцов особо чистого метил-трет-бу-

\* Азеотропные смеси: справочник / Под ред. В. Б. Когана. Л.: Химия, 1971. С. 53, 77.

тилового эфира; В. Е. Трохин и М. М. Космынина занимались обработкой данных и написанием текста статьи.

#### Информация об авторах

*Космынина Мария Михайловна,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0472-1580>

*Трохин Василий Евгеньевич, к.х.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8875-4955>

*Луговой Юрий Михайлович, к.х.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0206-5620>

*Попов Алексей Константинович, к.х.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5646-5400>

*Казаков Александр Александрович, к.т.н.,*

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3649-3532>

#### Список литературы

- [1] *Козин В. Г., Солодова Н. Л., Башкирцева Н. Ю., Абдуллин А. И.* Современные технологии производства компонентов моторных топлив. Казань, 2009. С. 265–268.
- [2] *Коган В. Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Л.: Госхимиздат, 1961. С. 198–199.
- [3] *Зельвенский Я. Д., Титов А. А., Шалыгин А. В.* Ректификация разбавленных растворов. Л.: Химия, 1974. С. 7–11.
- [4] Пат. РФ 2312696 (опубл. 2007). Универсальная установка для очистки высококипящих растворителей вакуумной ректификацией и способы очистки вакуумной ректификацией на ней этиленгликоля, моноэтаноламина, метилцеллозоля, N-метилпирролидона и бензилового спирта.