

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 62, номер 2, 2022

---

Юбилей академика А.Г. Дедова	151
Плазмохимическое получение ацетилена из углеводородов: история и современное состояние (обзор) <i>И. В. Билера, Ю. А. Лебедев</i>	154
Достижения в химии неперелых соединений ряда адамантана (обзор) <i>Н. И. Баранов, Е. И. Багрий, Р. Е. Сафир, А. Г. Чердниченко, К. В. Боженко, А. Л. Максимов</i>	181
Фазовые равновесия систем на основе хлорида аммония как модели продуктов гидрогенолиза хлорорганических соединений в условиях установок гидроочистки бензиновых фракций <i>В. В. Корнев, В. П. Томин, О. В. Жданев, В. М. Капустин</i>	209
Микроэлементный состав нефтяных экстрактов и асфальтенов из пород высокоуглеродистых доманиковых отложений Татарстана <i>А. Н. Михайлова, Г. П. Каюкова, А. В. Вахин, Б. И. Гареев</i>	216
Влияние ультразвуковой обработки и природы нефтяных смол на состав и свойства осадков нефтяного парафина <i>А. В. Морозова, Г. И. Волкова</i>	231
Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 4. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы бактерий <i>Halomonas titanicae</i> , выделенных из нефти Ромашкинского месторождения <i>А. А. Юсупова, М. В. Гируц, Д. С. Вылекжанина, Е. М. Семенова, Г. Н. Гордадзе</i>	241
Исследование термического крекинга и взаимодействия двухкомпонентной смеси <i>n</i> -декана и циклогексана <i>Ziduan Zhang, Lingxiao Zhou, Bo Wang, Xuejiao Chen, Quan Zhu, Weiqiang Pang</i>	248
Конверсия диметилового эфира в низшие олефины на родийсодержащих цеолитных катализаторах. Свойства катализаторов в зависимости от способа введения родия <i>Т. И. Батова, Т. К. Обухова, А. Н. Сташенко, Е. Е. Колесникова, Н. В. Колесниченко</i>	264
Биодизельное топливо, произведенное из масел мака и канолы. Экспериментальное определение эксплуатационных характеристик и уровней выбросов у проб, полученных путем добавления новых типов наночастиц <i>Ahmet Beyzade Demirpolat, Muhammed Mustafa Uyar, Hasan Arslanoğlu</i>	274

---





**EDN:** EQTKVO

29 апреля 2022 года исполняется 70 лет крупному ученому-химику, заведующему кафедрой общей и неорганической химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, заведующему лабораторией переработки возобновляемого и альтернативного сырья ИНХС РАН, академику РАН Алексею Георгиевичу Дедову.

Академик А.Г. Дедов родился 29 апреля 1952 года в Москве. Окончил (1974) химический факультет МГУ им М.В. Ломоносова. Там же защитил кандидатскую (1978) и докторскую (1987) диссертации. Профессор (с 1991). Член-корреспондент РАН с 29.05.2008 – Отделение химии и наук о материалах (аналитическая химия). Академик

РАН с 28.10.2016 – Отделение химии и наук о материалах (химия и технология неорганических материалов).

А.Г. Дедов – крупный ученый в области создания каталитических материалов для нефтегазопереработки, химической технологии и диагностики материалов. Основные научные исследования А.Г. Дедова связаны с синтезом и изучением неорганических и композиционных материалов, а также сорбционных материалов, используемых для решения технологических и экологических проблем нефтегазового комплекса.

А.Г. Дедов один из первых инициировал исследования металлокомплексных и металл-поли-

мерных композиций на основе d-элементов в катализе, внес важный вклад в теорию и практику катализа в растворах. Им впервые синтезирован ряд принципиально новых функциональных композиционных материалов на основе наноразмерных металлов (родия, палладия, платины) и водорастворимых полимеров. Проведены им также и фундаментальные исследования по изучению свойств высокодисперсных металлов, стабилизированных полимерной матрицей, характера взаимодействия субстрат-катализаторов на примере реакций гидрирования, окисления, изотопного обмена. Эти исследования привели к созданию новых высокоэффективных каталитических систем для гидрирования молекулярным водородом. А.Г. Дедовым впервые предложен и запатентован метод гидрирования бензокраун-эфиров, позволивший значительно упростить технологию получения широко используемых в аналитической химии и гидрометаллургии циклогексанокраун-эфиров широкой серии, синтезировать новые типы ионофоров, создать на их основе эффективные мембраны для ион-селективных электродов. Разработанные им каталитические системы успешно прошли пилотные испытания на производственной базе ВНИИ химической технологии.

При изучении каталитической активности индивидуальных оксидов РЗЭ и их композиций А.Г. Дедовым обнаружен эффект неаддитивности влияния оксидов церия и лантана на каталитическую активность многокомпонентных систем. Системы на основе промышленных концентратов оксидов РЗЭ запатентованы в качестве катализаторов окислительной конденсации метана в этилен – один из ключевых многотоннажных продуктов большой химии. Позднее А.Г. Дедовым вместе с сотрудниками были разработаны высокоэффективные катализаторы на основе оксидно-кремниевых композитных материалов для одностадийного превращения метана в этилен, создана новая технология синтеза этих материалов на ООО «Балтийская мануфактура», а также технология каталитической переработки метана в этилен.

Широкое изучение свойств композиций на основе оксидов РЗЭ позволило А.Г. Дедову создать новые материалы – керамические высокоселективные катализаторы окислительной конверсии метана в синтез-газ. Катализаторы на основе кобальта-

тов РЗЭ отличаются высокой эффективностью и позволяют провести процесс со 100%-й селективностью и конверсией более 85%. Результаты этих исследований поддержаны промышленностью: в настоящее время разработаны технологические регламенты на производство катализаторов и проектирование пилотной установки.

В последнее десятилетие научные интересы академика А.Г. Дедова и его коллектива связаны с разработкой «зеленых» процессов и материалов для сохранения окружающей среды. Он является директором НОЦ «Институт альтернативных топлив» при РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

В 2021 году А.Г. Дедовым в ИНХС РАН создана лаборатория «Переработка возобновляемого и альтернативного сырья». Исследуя каталитические свойства цеолитных систем, А.Г. Дедов разработал новые высокоэффективные катализаторы для переработки газового конденсата и возобновляемого сырья, позволяющие в одну стадию получать ценные продукты нефтехимии и компоненты моторных топлив.

А.Г. Дедовым разработаны высокоэффективные сорбенты на основе неорганических и композиционных материалов. Эти материалы нашли применение в экспресс-методах контроля качества нефтепродуктов. С использованием наиболее эффективных сорбентов созданы биогибридные материалы для биодеградации нефти и нефтепродуктов. Полученные материалы и созданные на их основе технологии вызывают большой практический интерес: продано 1dt лицензии и налажен выпуск на трех предприятиях тест-средств для контроля качества бензинов.

А.Г. Дедов – известный специалист в области аналитического контроля в нефтегазовом комплексе. Результаты проведенных им исследований в области аналитического контроля легли в основу серии методов диагностики материалов и объектов окружающей среды, прошедших метрологическую аттестацию, нашедших применение на практике и ставших методической базой нормативных документов (ГОСТ, МУК, НД и пр.). В 1996 году по инициативе А.Г. Дедова в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина создана химико-аналитическая лаборатория. Лаборатория имеет международную аккредитацию на техническую компетентность и

независимость в системе ИЛАС/АРАС. В 2019 году лаборатория была признана лучшей лабораторией и получила почетную премию «Серебряный моль» от ассоциации аналитических центров «Аналитика». Лаборатория пользуется заслуженным авторитетом у органов государственной власти, предприятий различных форм собственности: выполнялись и выполняются работы для Правительства Москвы, МВД РФ, Федеральной службы охраны РФ, Генеральной прокуратуры РФ, крупных автодилеров и др.

В настоящее время под руководством А.Г. Дедова активно развиваются исследования по созданию реагентов для очистки акваторий от аварийных разливов нефти и нефтепродуктов и разработке экспресс-методов контроля биоповреждения нефтепродуктов и биокоррозии на предприятиях нефтегазовой отрасли.

А.Г. Дедов работал приглашенным профессором в Висконсинском университете (США) и в Высшей инженерной школе (Франция, г. Лилль).

Академик А.Г. Дедов является председателем экспертного совета ВАК по неорганической химии и председателем научного совета РАН по газохимии, входит в состав научных советов РАН по

химической технологии и по катализу. Член бюро отделения химии и наук о материалах РАН, Правления ААЦ «Аналитика», научно-технического совета по устойчивому развитию ПАО «Газпром», а также научно-технического совета по биотехнологии Минпромторга РФ. Главный редактор журнала «Труды РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина». Входит в состав редколлегии журналов «Нефтехимия», «Химическая технология», «Химия и технология органических веществ», «Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе», «Заводская лаборатория».

Под его руководством защищены две докторские и более 30 кандидатских диссертаций. Академик А.Г. Дедов является автором более 500 научных трудов, в т.ч. 20 учебных пособий и монографий, 47 российских и зарубежных патентов и Ноу-Хау.

А.Г. Дедов – почетный работник высшего профессионального образования (2000), почетный нефтехимик (2002), почетный работник газовой промышленности (2002). В 1994 году ему присуждена Премия Ленинского Комсомола. Награжден медалью «В память 850-летия Москвы».

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ: ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ (ОБЗОР)

© 2022 г. И. В. Билера<sup>1,\*</sup>, Ю. А. Лебедев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

\*E-mail: bilera@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 17 декабря 2021 г.

После доработки 20 января 2022 г.

Принята к публикации 21 января 2022 г.

В данном обзоре, посвященном 115-й годовщине со дня рождения Л.С. Полака – крупнейшего ученого, организатора и историка науки, одного из основателей плазмохимии, суммированы достижения созданной им научной школы в области плазмохимии углеводородов. Реакция получения ацетиленов из метана и другого углеводородного сырья в термической плазме, подробно изученная Л.С. Полаком с сотрудниками, рассмотрена в историческом контексте с привлечением сведений о получении ацетилена в промышленности.

**Ключевые слова:** плазмохимия, закалка, пиролиз, метан, ацетилен

**DOI:** 10.31857/S0028242122020010, **EDN:** EQYRYW

В 2022 г. исполняется 115 лет со дня рождения и 20 лет со дня ухода из жизни профессора Льва Соломоновича Полака (15.06.1908–16.04.2002 гг.) – крупнейшего отечественного ученого-исследователя, организатора и историка науки, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, лауреата Государственной премии СССР (рис. 1). За долгую научную жизнь (более 70 лет!) Л.С. Полак оставил заметный вклад в различных отраслях физики, химии и техники: физике и химии плазмы, прикладной ядерной физике, радиационной и физической химии, истории физики и математики [1–7]. Л.С. Полак по праву считается основателем отечественной школы плазмохимии.

Большая часть научной деятельности Л.С. Полака прошла в Институте нефтехимического синтеза РАН, где им была создана лаборатория плазмохимии, которой он руководил почти 30 лет. В лаборатории были проведены фундаментальные исследования различных плазмохимических реакций. Под руководством Л.С. Полака были разработаны научные основы плазмохимии, в том числе кинетика химических процессов при высоких энергиях и не-

равновесная химическая кинетика. Исследования, проводимые его лабораторией, получили широкое признание в нашей стране и за рубежом. К середине 80-х гг. 20 в. лаборатория стала одним из ведущих научных центров по плазмохимии, в первую очередь в области фундаментальных исследований (рис. 2) [1, 3–7].

Широкую известность приобрел Всесоюзный (Всероссийский) ежемесячный семинар «Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы», работающий в ИНХС РАН с 1965 г. [8]. Под руководством Л.С. Полака и сотрудников лаборатории плазмохимии, начиная с 1972 г. проводился Всесоюзный симпозиум по плазмохимии, преобразованный в 1991 г. в Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии, который проводится до настоящего времени 1 раз в 3 года.

Важным этапом в развитии отечественной плазмохимии стало издание монографии «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме», подготовленной Л.С. Полаком

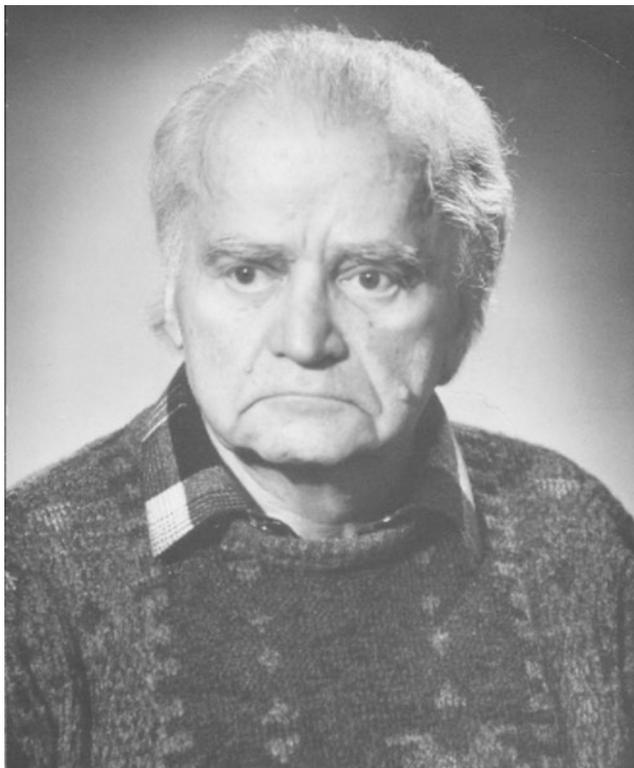


Рис. 1. Лев Соломонович Полак (15.06.1908–16.04.2002).

с сотрудниками [9]. Как отмечалось в [3]: Сами термины «плазмохимия», «плазмохимические реакции» и «плазмохимические процессы» были введены в отечественную научную литературу именно под влиянием опубликования основополагающей монографии («Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.:Наука, 1965). Эти термины отражают тот факт, что в плазмохимии рассматриваются специфические химические объекты, особенности которых заключаются в том, что химические реакции протекают в плазме, причем физические и химические явления, как правило, не могут рассматриваться независимо. Понимание этого было очень важным шагом, предопределившим успех в развитии нового направления, ибо стала ясна методология исследований в этой области. В монографии были приведены как результаты теоретических исследований, так и результаты экспериментального изучения ряда плазмохимических реакций, в частности, конверсии метана в ацетилен, пиролиза

жидких углеводородов в ацетилен и этилен, окисления метана в формальдегид и образования оксида азота при окислении азота. Также рассмотрены другие вопросы – закалка продуктов плазмохимических реакций, оптическая пирометрия плазменных струй, применение плазмотронов для получения чистого кремния и других продуктов.

В последующие годы вышли в свет монографии, подготовленные сотрудниками лаборатории Л.С. Полака, в которых рассмотрены разные аспекты плазмохимии. Среди них «Теоретическая и прикладная плазмохимия» (1975), «Неравновесная химическая кинетика и ее применение» (1979), «Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике» (1969), «Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы» (1979), «Плазмохимические реакции и процессы» (1977), «Вычислительные методы в химической кинетике» (1984), «Механизмы химических реакций в неравновесной плазме» (1980), «Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии» (1981), «Плазмохимическая переработка угля» (1991), «Химия плазмы» (1991) и другие.

Наряду с фундаментальными исследованиями, в лаборатории плазмохимии, проводили исследования по практическому применению разработанных методов и полученных результатов исследований. Была подготовлена проектная документация для строительства химических предприятий по производству пиролизного ацетилена мощностью 2000 т/год и производству газообразного водорода и технического углерода из природного газа [10]. В настоящее время влияние наследия Л.С. Полака и основанной им школы на развитие плазмохимии в нашей стране и за рубежом чрезвычайно велико.

В последние годы во всем мире наблюдается рост интереса к плазмохимии и плазмохимическим технологиям в связи с возможностью минимизировать образование  $\text{CO}_2$  при химическом производстве, в частности при производстве водорода и ацетилена. Поэтому мы сочли полезным в данном обзоре суммировать результаты школы Л.С. Полака в этой области; при этом не будут рассматриваться процессы в плазме пониженного давления, когда условия являются существенно неравновесными.



Рис. 2. Л.С. Полак на заседании Ученого совета ИНХС АН СССР, 1986 г.

### ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Для проведения химических реакций низко-температурная плазма может быть использована как высококонцентрированный источник удельной энергии, источник положительных и отрицательных ионов для проведения ионных и ионно-молекулярных реакций и источник светового излучения для фотохимических реакций [11, 12]. При ее использовании химические реакции могут быть осуществлены при температурах порядка 10 000 К, давлениях от  $10^{-5}$  до 10 МПа и временах контакта от  $10^{-6}$  с до нескольких секунд в равновесных и неравновесных условиях [11–13]. Такие условия проведения химических реакций существенно жестче традиционно используемых в химической технологии. Плазмохимические процессы особенно перспективны для проведения химических реакций, в

которых: равновесие сдвинуто в сторону высоких температур; с повышением температуры резко возрастает скорость реакции, неравновесные условия способствуют получению высоких выходов продуктов, используется сырье переменного состава [12–15]. Высокие температуры подразумевают необходимость быстрого охлаждения (заковки) продуктов реакции с целью предотвращения обратных, параллельных или последовательных реакций, ведущих к снижению концентрации целевых продуктов, поэтому обязательным элементом плазмохимического процесса является закалочное устройство [12–14].

При изучении плазмохимических реакций (процессов) возможно применение термодинамического и кинетического подходов [11, 12, 14]. Как правило, по термодинамическим данным можно оценить состав продуктов реакции, оптимальные условия

ее проведения, а также энергетические показатели процесса [16–18]. Однако, протекание плазмохимической реакции может зависеть не только от термодинамических свойств реакционной смеси, но и от кинетики процесса, места и времени начала закалки и др. факторов.

Для плазмохимических газофазных реакций были выделены следующие особенности: при высоких температурах (или высоких энергиях) существенное значение приобретают неупругие столкновения молекул и частиц; сближаются характерные времена различных физических и химических процессов, так что их уже не получается разделить, как это принято в классической равновесной химической кинетике; химическая реакция искажает максвелл-большмановское распределение частиц, в результате становится невозможным разделение физической и химической кинетики; в плазмохимической кинетике необходимо рассматривать многоканальные процессы, а присущий классической кинетике пороговый характер реакции не обязательно будет выполняться, так как химические процессы происходят из разных квантовых состояний системы [13]. В плазмохимических реакциях нередко бывает, что у различных компонентов системы (нейтральные молекулы, электроны, ионы) заметно различаются поступательная, колебательная и вращательная температуры, или системе вообще нельзя приписать какую-либо температуру. Классическая химическая кинетика во всех этих случаях не применима, необходимо пользоваться неравновесной химической кинетикой [19]. Кроме того, протекание плазмохимической реакции может существенно ограничиваться физическими процессами, такими, как диффузия, турбулентный перенос и перемешивание компонентов реагирующей системы [11, 13].

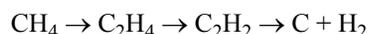
Применение термодинамического и кинетического подходов к изучению плазмохимических реакций рассмотрим на примере образования ацетилена из метана в плазменной струе. Были проведены термодинамические расчеты в области температур 1400–4000 К при суммарном давлении 0.1 МПа [11, 20]. Для равновесного состава (с учетом образования твердой фазы углерода) максимум доли ацетилена (вместе с радикалом  $C_2H^*$ ) находится вблизи температуры 3400 К. Этой температуре соответствует наибольшая степень превращения

метана в ацетилен (93.5%) и наименьшее значение энергетических затрат на единицу полученного ацетилена (18.7 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Следует отметить, что полученное значение энергетических затрат велико и превышает величину ~15 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, полученную в аргоновой плазме [21, 22]. Для термодинамической оценки конверсии метана в ацетилен следует рассмотреть не истинно равновесный состав, а квазиравновесный, не учитывающий образование твердого углерода.

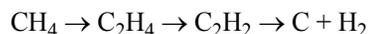
При расчетах квазиравновесных составов было установлено, что оптимальный температурный диапазон для конверсии метана в ацетилен равен 1600–2000 К, при этом степень превращения метана в ацетилен достигает 75–90%, а теоретически необходимые затраты энергии составляют 8.6 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Концентрация ацетилена в смеси продуктов составляет 22.7 об. %. При разбавлении метана водородом (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> = 2:1) концентрация ацетилена в смеси продуктов 18 об. %, а теоретически необходимые затраты энергии 8.7 кВт·ч/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Согласно классификации, предложенной в [23], получение ацетилена из метана относится к плазмохимическим процессам, в которых целевой продукт является промежуточным. Для разработки научных основ таких процессов, необходимо выполнить кинетические расчеты, в том числе с учетом закалки продуктов реакции. С этой целью была исследована и численно проинтегрирована на ЭВМ система уравнений гидродинамики и химической кинетики [20, 24–26]. В качестве уравнений кинетики использовали схему Касселя [27, 28] и «расширенную» схему, дополнительно включающую уравнения образования и распада винилацетилена и диацетилена [29]:

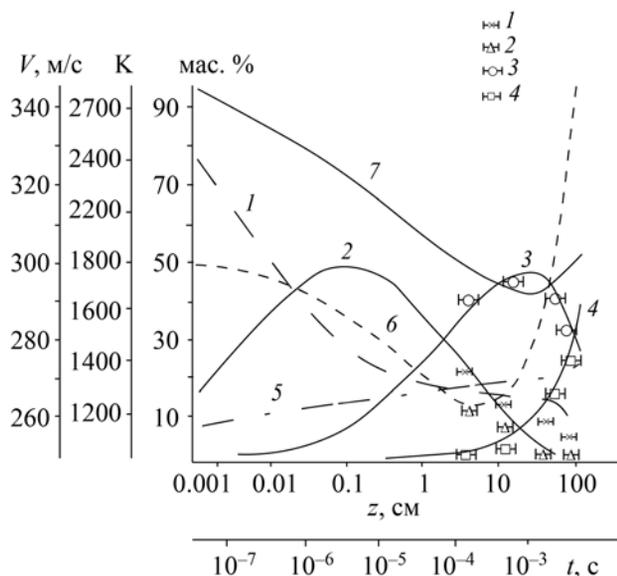
Схема Касселя<sup>1</sup>:



«Расширенная» схема:



<sup>1</sup> Указано образование этилена непосредственно из метана в связи с высокими скоростями реакций образования и распада этана.



**Рис. 3.** Зависимость изменения концентраций продуктов разложения метана, температуры ( $T$ , К) и скорости плазменной струи ( $v$ ) от времени или от координаты  $z$ . 1 –  $\text{CH}_4$ , 2 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 3 –  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 4 –  $\text{C}$ , 5 –  $\text{H}_2$ , 6 –  $v$ , 7 –  $T$ . Начальные условия:  $T_0 = 3000$  К,  $v = 300$  м/с; компоненты (мас. доли):  $C(\text{CH}_4) = 0.95$ ,  $C(\text{H}_2) = 0.05$ ,  $C(\text{C}_2\text{H}_4) = C(\text{C}_2\text{H}_2) = C(\text{C}) = 0$ . Точки – эксперимент, линии – расчет [11].

Выполненный ранее Андерсоном и Кейз расчет кинетики образования ацетилена из метана в плазмохимическом реакторе был проведен без учета образования промежуточных продуктов [30]. Данные о скорости снижения температуры реагентов также не были приведены. Согласно результатам расчетов, время пребывания реагентов при высоких температурах и скорость закалки продуктов не являются критическими, что не соответствует практике работы промышленных плазмохимических реакторов [31–34]. Это противоречие было устранено в [20, 24–26].

Результаты расчетов [20, 24–26] по схеме Касселя показаны на рис. 3. Температурная зависимость реакционной смеси имеет немонотонный характер. Вначале на протяжении примерно  $10^{-3}$  с температура снижается, затем, пройдя через минимум, она начинает расти. Снижение температуры на начальном этапе происходит со скоростью порядка  $10^9$ – $10^{10}$  К/с, потом скорость падения температуры замедляется до  $10^6$  К/с и менее. После достижения минимума температуры нагрев происходит с меньшими скоростями, но тоже достаточно бы-

стро. Сложный характер изменения температуры был объяснен протеканием эндотермической реакции разложения метана с образованием этилена и ацетилена, приводящей к охлаждению потока газа. Выделение тепла на заключительном этапе происходит в результате образования твердого углерода.

Скорость разложения метана по мере охлаждения реакционной смеси падает, и при минимальной температуре превращение метана практически прекращается. Это явление получило название «самозакалка» [25, 35]. Охлаждение реакционной смеси приводит к снижению температуры образования продуктов, по сравнению с начальной температурной метана. Максимальные значения содержания ацетилена в смеси достигается за  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  с и приходится на 1650–1700 К, что соответствует оптимальному температурному диапазону для конверсии метана в ацетилен (1600–2000 К), полученному при термодинамических расчетах в квазиравновесном приближении. Максимальные концентрации этилена и ацетилена разделены в пространстве плазмохимического реактора и во времени – это особенность плазмохимических реакторов.

Повышение температуры на заключительном этапе приводит к практически полному исчезновению метана и, одновременно, к ускорению убыли ацетилена, продуктом распада которого является твердый углерод. Поэтому повышение температуры на заключительном этапе является нежелательным. Для предотвращения или ослабления действия этого явления необходимо применять принудительную закалку.

Кривая изменения скорости потока также имеет немонотонный характер, причем минимального значения она достигает раньше, чем температура. Такое поведение скорости потока было объяснено ее зависимостью не только от температуры, но и от состава реакционной смеси. В [20] также было определено влияние начальных условий (температуры, скорости потока, состава реакционной смеси) на процесс. Значительные изменения кинетики реакции и пространственно-временного распределения концентраций веществ, участвующих в реакции, происходит при увеличении начальной температуры при неизменных остальных начальных условиях. Происходит почти полное превращение метана и увеличение максимальной концентрации ацетилена и этилена. Заметно уменьшаются вре-

менные масштабы и происходит размывание пространственного распределения различных веществ по длине реактора.

В экспериментах по пиролизу метана в плазменной струе были подтверждены результаты термодинамических и кинетических расчетов (см. рис. 3). Экспериментальные точки в области времен  $10^{-4}$  с и более воспроизводят ход кривых концентраций  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , С, и в том числе, максимум на кривой концентрации ацетилена. Выходы ацетилена, полученные в результате кинетического моделирования и в термодинамических расчетах, удовлетворительно совпадают. Результаты кинетических расчетов были использованы для оценки скорости, места и времени начала закалки, необходимой для сохранения образовавшегося ацетилена.

Результаты расчетов зависимостей температуры, скорости потока и концентраций  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  и С по «расширенной» схеме [29] и по схеме Касселя [20, 24–26] практически полностью совпадают. При кинетическом моделировании плазмохимических реакций большое значение имеет выбор констант скоростей химических реакций, которые в области высоких температур демонстрируют отклонение от максвелл-болцмановского распределения и уравнения Аррениуса. Определению значений констант скоростей газофазных реакций при высоких температурах Л.С. Полак придавал особое значение [9, 11–14, 19].

Метод кинетических расчетов, примененный в [20, 24–26, 29] для исследования конверсии метана в ацетилен, может быть использован для изучения других плазмохимических реакций.

#### ЗАКАЛКА ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Выделяют два типа квазиравновесных плазмохимических реакций, для которых состав продуктов зависит от режима закалки [11–14]. Один из них представляет реакции, в которых целевое вещество является конечным продуктом реакции, идущей при высокой температуре, и достаточно устойчиво при комнатной температуре. Задача закалки в данном случае – провести охлаждение так, чтобы продукт не успел разложиться в промежуточном интервале температур. Для реакций этого типа важно не начинать закалку слишком рано,

пока не установилось термодинамическое равновесие, и выдержать необходимую скорость закалки и температурный режим  $dT/dt = f(T)$ . Примером такой реакции является термическое образование оксида азота в воздухе.

Ко второму типу относятся реакции, в которых целевой продукт представляет собой одно из промежуточных веществ в цепочке химических превращений. Для таких реакций важны не только скорость, но и время начала закалки. Примером является пиролиз метана в ацетилен. Для плазмохимических реакций, протекающих в неравновесных условиях, закалка продуктов может оказаться не столь значимой [10, 14].

Как было отмечено в [36, 37], установление наиболее выгодного режима закалки является частью более общей проблемы обеспечения наиболее целесообразного температурного режима в реакторе, в том числе в плазмохимическом реакторе. Однако, в сер. 20 в., когда началось использование электротермических методов для производства ацетилена из углеводородов в промышленном и полупромышленном масштабах [32–34], теории оптимизации химических процессов в плазмохимических реакторах не существовало. Поэтому актуальный для производства ацетилена в электрической дуге [31] и в плазменных струях [38] вопрос закалки был решен опытным путем. Например, на химическом предприятии в г. Хюльс (Chemische Werke Hüls, CWH) для дугового процесса стали применять двухступенчатую закалку [31]. На первом этапе газ крекинга охлаждают от 1750 до 1250 К вводом углеводородов (обычно  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ ) с образованием дополнительного количества этилена (и ацетилена, метана, водорода). Дальнейшее охлаждение до температуры 450 К ( $177^\circ\text{C}$ ) осуществляют водяной закалкой. Скорость охлаждения составляет  $\sim 10^6$  К/с [39]. Закалку продуктов пиролиза в плазменной струе проводят высококипящими углеводородами [32–34, 38].

Известны различные методы закалки, среди них: закалка перемешиванием со струями жидкости или газа [30]; закалка в теплообменниках [35, 40]; закалка в рекуператорах [11]; закалка при истечении газов через сопло Лавалля [39, 41]; закалка в реакторе с кипящим слоем [42, 43]. Наиболее распространенные из них – первые два способа

[11, 12, 14, 44], в том числе при получении ацетилена из метана [31, 39].

Для разработки научных основ закалки продуктов плазмохимических процессов был проведен ряд теоретических и экспериментальных исследований [20, 29, 36, 37, 44–48]. Теория закалки продуктов плазмохимической реакции струями жидкости, в том числе воды, была разработана в [36, 48, 49]. Расчеты при ее использовании показали, что при температуре 3000 К, давлении 1.0 МПа при 100%-ной передаче энергии от молекул газа к воде и при соотношении расходов газа и воды 1:1, скорость охлаждения нитрозных газов, полученных при окислении воздуха, достигает  $10^8$  К/с [47]. Расчеты охлаждения потока газа при использовании сопла Лавале показали, что при определенных условиях скорость закалки может достигать  $10^8$  К/с, однако этот метод далек от оптимального, так как не обеспечивается необходимый режим закалки  $dT/dt = f(T)$ : скорость закалки увеличивается с уменьшением температуры, тогда как необходима обратная зависимость [47]. Кроме того, торможение потока после сопла Лавале приведет к повышению температуры до исходных значений, поэтому этот метод закалки необходимо комбинировать с другими методами охлаждения, позволяющими отводить тепло от газа.

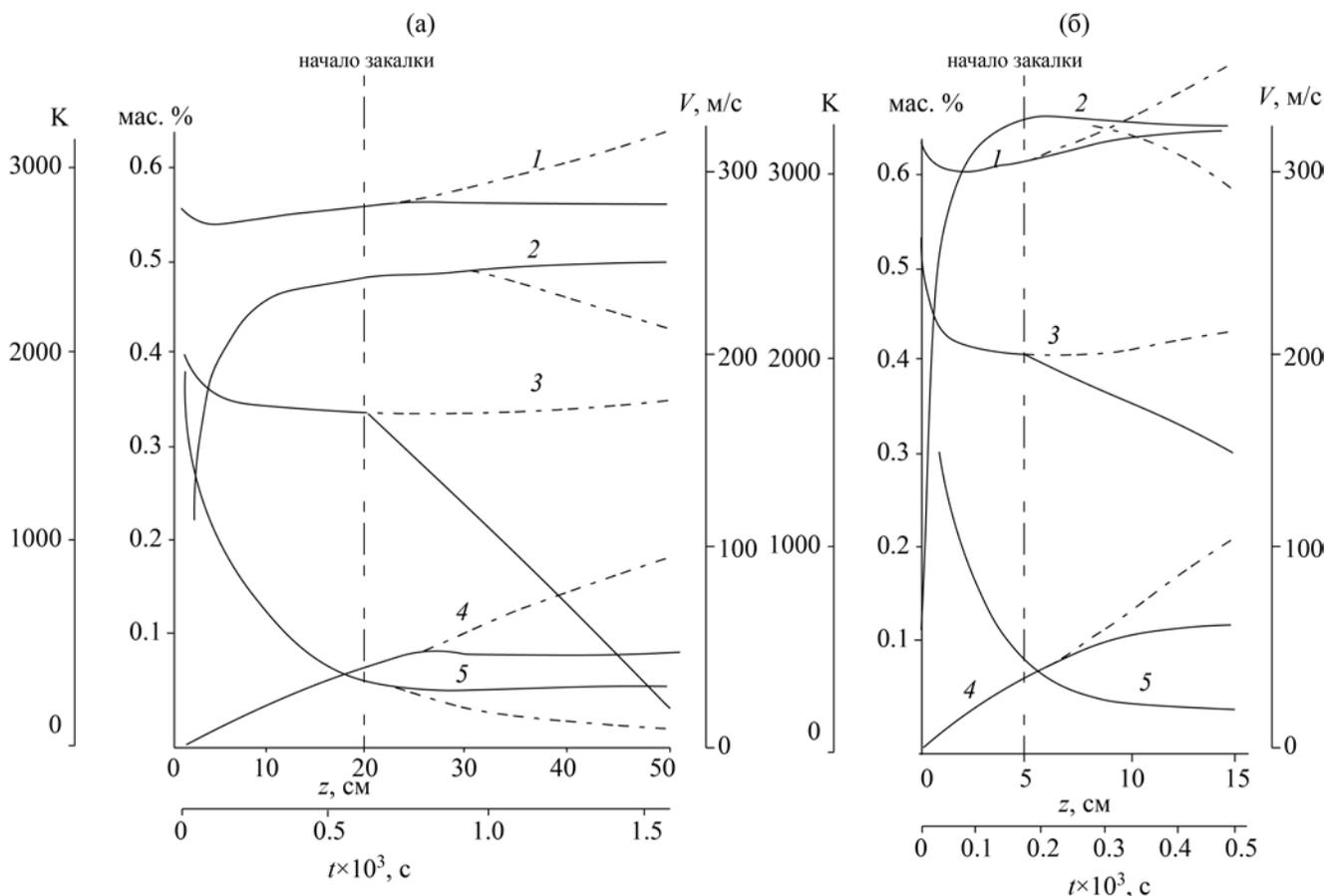
При использовании кинетического уравнения образования оксида азота NO, полученного Я.Б. Зельдовичем с соавторами [50], был проведен расчет влияния скорости закалки на конечную концентрацию NO в продуктах реакции окисления воздуха [46]. Оценки показали, что для стехиометрической азотно-кислородной смеси при температуре 3500 К и давлении 0.1 МПа скорость закалки  $10^8$  К/с должно обеспечить сохранение 95% от равновесной концентрации NO, а скорости закалки  $10^7$  К/с и  $10^6$  К/с – 85% и 63%, соответственно [46, 47]. Распространенный и удобный метод охлаждения газов в теплообменниках признан неподходящим для закалки нитрозных газов вследствие недостаточной скорости закалки (до  $10^6$  К/с при атмосферном давлении) и потери тепла, уносимого водой при охлаждении. В качестве наиболее энергетически выгодного способа закалки нитрозных газов, находящихся при высоких температурах, было предложено их охлаждение при смешении с ранее полученными нитрозными газами, охлажденными до

400 К, так как при смешении холодных и горячих потоков газов скорость охлаждения  $10^8$  К/с вполне достижима [47].

Теоретические исследования закалки квазиравновесных плазмохимических реакций второго типа было проведено на примере практически важной реакции пиролиза метана в ацетилен. При численном интегрировании системы уравнений гидродинамики и химической кинетики были определены температурный диапазон и время реакции, профили температуры, скорости плазменной струи, концентраций метана и продуктов реакции (см. рис. 3) [24, 25, 29]. Было установлено, что концентрация ацетилена достигает максимум за  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  с, после чего начинает быстро снижаться. Этот результат не подтвердил расчеты Андерсона и Кейза [30], в которых было получено относительно медленное снижение концентрации ацетилена после достижения максимума.

На первом этапе для оценки условий закалки, необходимых для сохранения образовавшегося ацетилена, был выполнен расчет системы уравнений с учетом теплоотвода  $\approx 850$  кДж/с (скорость снижения температуры  $\sim 10^4$  К/с) и  $\approx 8500$  кДж/с (скорость снижения температуры  $\sim 10^5$  К/с) [24]. В первом случае температура продуктов возрастает почти так же, как без теплоотвода, и закалка ацетилена не происходит. Во втором случае происходит частичная закалка: из 19 об. % ацетилена, полученных при температуре 3400 К, в конечных продуктах остается 16.5%. Для сохранения больших количеств ацетилена требуется увеличение скорости теплоотвода, но при этом, нежелательно включать его с самого начала, так как это приведет к уменьшению образования ацетилена. Так же было установлено, что включение теплоотвода в момент достижения максимума ацетилена оказывается несколько запоздалым.

Результаты расчетов [37, 51] закалки ацетилена с применением закалки продуктов плазмохимической реакции струями воды [48] показаны на рис. 4. Время начала закалки  $t_0$  должно быть раньше момента достижения максимума концентрации ацетилена  $t_{\max}$ , при этом чем выше скорость теплоотвода, тем ближе момент времени  $t_0$  должен быть к моменту  $t_{\max}$ , и наоборот. Принудительная закалка приводит к снижению температуры по линейному закону. В результате разложение ацетилена



**Рис. 4.** Зависимость изменения скорости плазменной струи ( $v$ ), концентраций продуктов разложения метана ( $C_i$ , масс. доли) и температуры ( $T$ , K) от времени или от координаты  $z$  при наличии закалки и без нее (пунктир): (а) –  $T_0 = 3000$  K, (б) –  $T_0 = 3500$  K; 1 –  $v$ , 2 –  $C_2H_2$ , 3 –  $T$ , 4 –  $C$  [37].

резко замедляется, замедляется также разложение этилена и образование твердого углерода (сажи). Увеличение начальной температуры от 3000 до 3500 K приводит к ускорению всех процессов: времени достижения момента  $t_{max}$  и, соответственно, момента времени  $t_0$ . Так как при более высокой начальной температуре максимальная концентрация ацетилена увеличивается, при помощи закалки удается сохранить больше ацетилена. Закалку следует начинать через  $\sim 10^{-3}$  с, в качестве оптимальной предлагается скорость снижения температуры  $10^6$  K/c [20].

Дальнейшее развитие теории закалки продуктов плазмохимической реакции струями воды было выполнено в [29, 52]. Наряду с постоянной скоростью закалки, примененной в расчетах [20, 24, 37, 51], были рассмотрены варианты уменьшения темпера-

туры по линейному и квадратичному законам и с учетом времени релаксации  $\tau(T)$  по отношению к разложению ацетилена:

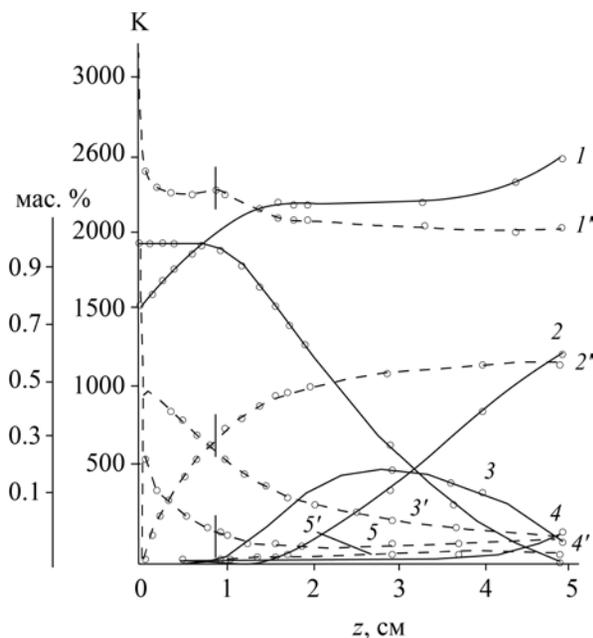
$$A_0 = \text{const},$$

$$A_1(T) = \alpha_1(T - T_f),$$

$$A_2(T) = \alpha_2(T - T_f)^2,$$

$$A_3(T) = \alpha_3 \frac{(T - T_f)}{\tau(T)},$$

где  $A(T)$  – скорость изменения температуры, характеризующая действие внешних отрицательных источников тепла;  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  – постоянные величини-



**Рис. 5.** Зависимость изменения температуры ( $T$ , К) и концентраций продуктов разложения метана ( $C_i$ , масс. доли) от координаты  $z$  при дополнительном подводе тепла.  $A = 500$  К/см, сплошные кривые –  $T_0 = 1500$  К, подогрев не выключен; пунктир –  $T_0 = 3000$  К, подогрев прекращен при  $z = 1$  см. 1 –  $T$ , 2 –  $C_2H_2$ , 3 –  $C_2H_4$ , 4 –  $C$ , 5 –  $C$  [52].

ны, являющиеся параметрами закалки,  $T_f$  – температура, до которой следует производить закалку (выбирается из условия, чтобы время разложения целевых продуктов при этой температуре существенно превышало время, необходимое для дальнейшего охлаждения плазменной струи после выхода из закалочного устройства). По достижении температуры  $T_f$  действие внешних отрицательных источников тепла  $A_i$  прекращается. Законы закалки  $A_0$  и  $A_3$  представляют собой два предельных случая,  $A_0$  позволяет оценить результаты закалки при отсутствии смягчения режима, а  $A_3$  – при максимально допустимом снижении скорости закалки. Основаниями к уменьшению скорости закалки являются резкое увеличение времени релаксации  $\tau(T)$  по мере снижения температуры и технико-экономические соображения.

При численном решении системы уравнений гидродинамики и химической кинетики с учетом различных законов закалки  $A_i$  в широком диапазоне

изменения параметров  $A_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  для различных времен ее включения было установлено, что увеличение скорости закалки при различных моментах включения закалки может приводить к качественно различным результатам. При раннем включении закалки происходит уменьшение концентрации сохраненного ацетилена и углерода вследствие замедления превращения этилена в ацетилен и далее в углерод при резком снижении температуры. При постоянной скорости закалки  $10^6$  К/с кривая зависимости сохраненной концентрации ацетилена от момента включения закалки имеет немонотонный характер и проходит через максимум. При больших значениях скорости закалки концентрации сохраненного ацетилена и углерода монотонно возрастают. Для скоростей охлаждения  $10^5$  К/с и меньше, закалка практически не осуществляется. Было установлено, что наилучший результат по сохранению ацетилена из предложенных трех вариантов со снижением скорости закалки обеспечивает линейный закон уменьшения температуры, а вариант с учетом времени релаксации приводит к наибольшим потерям ацетилена при закалке.

Предложенная методика оптимизации закалки целевого продукта может быть применена при изучении других плазмохимических реакций.

#### УПРАВЛЕНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ПУТЕМ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА

Оригинальный способ управления процессами, протекающими в плазменной струе, путем принудительного изменения температурного режима при помощи внешних источников тепла на примере пиролиза метана в ацетилен был рассмотрен в [53]. Для обеспечения высоких значений степени превращения исходного вещества и образования целевого продукта необходим нагрев плазменной струи до высоких значений температуры [20–22, 41, 54]. Вследствие протекания эндотермической реакции разложения метана (до стадии образования углерода) происходит резкое падение температуры (см. рис. 3). При недостаточно высокой начальной температуре, для предотвращения снижения температуры до значений, при которых метан практически прекращает разлагаться, можно добавить в плазменную струю некоторое количество тепла. К аналогичному результату может привести резкое

повышение начальной температуры, но это нерационально вследствие повышения теплоемкости плазменной струи с ростом температуры [30, 38].

Для определения влияния дополнительного подвода тепла  $A$  на пиролиз метана в плазменной струе была проанализирована и численно проинтегрирована система уравнений гидродинамики и химической кинетики с учетом  $A$ , аналогичная системе уравнений, исследованной при оптимизации заделки ацетилена ранее в [20, 24, 37, 51, 52] (рис. 5). Для начальной температуры 3000 К введение дополнительного подогрева  $A = 500$  К/см на коротком участке 1 см по сравнению с аналогичным случаем без управления (см. рис. 3) привело к увеличению степени превращения метана и повышению максимальной концентрации ацетилена, уменьшению времени пребывания. По результатам данный вариант близок к случаю с начальной температуры 3500 К и без дополнительного подогрева, но энергетически предпочтительнее вследствие существенных различий теплоемкости плазменной струи до 3000 и после 3000 К [30, 38].

Для случая с начальной температурой 1500 К и постоянным дополнительным нагревом  $A = 500$  К/см, по сравнению со случаем с начальной температурой 3000 К и кратковременным дополнительным нагревом, на начальном этапе все процессы существенно замедлены, но в итоге получены аналогичные результаты.

Введение дополнительных источников нагрева и охлаждения, времен и координат их включения и выключения создают возможность достижения температурного режима, необходимого для оптимального протекания плазмохимической реакции.

#### ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Одной из наиболее ярких страниц плазмохимии и плазмохимической технологии является получение ацетилена из углеводородов. История промышленного производства ацетилена начинается в середине 90-х гг. 19 в. В первую половину 20 в. единственным промышленным способом производства ацетилена была реакция карбида кальция с водой [32–34]. По мере увеличения предложения органического сырья, такого как природный газ, сырая нефть и ее фракции, газы промышленного

происхождения (смесь газообразных парафинов и олефинов крекинга, коксовый газ и др.), возрастает внимание к поиску способов получения ацетилена из углеводородов [55]. Еще со второй половины 19 в. было известно, что при искровом и дуговом разрядах в метане [32, 55] образуются ацетиленосодержащие смеси продуктов реакции. В 20 в. были продолжены исследования с применением искрового, дугового и тлеющего разрядов в газообразных и жидких углеводородах. История начального этапа применения электротермических процессов для получения ацетилена из углеводородного сырья описана в монографиях [32, 33, 55, 56]. Применение электрического нагрева позволяет быстро нагреть исходное сырье до высоких температур, необходимых для образования ацетилена, однако в этих работах не были получены высокие концентрации ацетилена и не удалось избежать отложений углерода. Основной причиной неудачи было чрезмерно продолжительное время пребывания при высоких температурах [55].

В 1940 г. в Германии в Хюльсе был реализован в промышленном масштабе электродуговой способ получения ацетилена [31, 34]. В первые годы мощность завода составляла 60 тыс. т ацетилена в год. Высокие выходы ацетилена были обеспечены принудительной водяной закалкой. В дальнейшем первоначальный вариант процесса был усовершенствован, но основной принцип его не изменился. Процесс проводили в реакторах с линейной электрической дугой постоянного тока. В качестве сырья применяли природный газ и метансодержащие газы промышленного происхождения, а также легкие и тяжелые нефтяные фракции. В усовершенствованном варианте процесса используют двухступенчатую закалку. Ее применение привело к увеличению выхода ацетилена, существенному увеличению выхода этилена и снижению себестоимости производства ацетилена [34]. При использовании в качестве сырья природного газа состава:  $\text{CH}_4$  92.3  $\text{C}_2+$  2.3  $\text{N}_2$  5.4 об. % при одностадийной закалке содержание ацетилена и этилена в пирогазе составляло 14.5 и 0.9 об. %, а с двухступенчатой (углеводороды + вода) закалкой – 15.9 и 7.1 об. %, соответственно. Содержание водорода при этом уменьшается с 63.4 до 50.1 об. %, соответственно [31–33]. В 1993 г. годовая производительность по ацетилену завода в Хюльсе составляла: 120 тыс. т,

по этилену – около 50 тыс. т,  $400 \times 10^6$  м<sup>3</sup> водорода, 54 тыс. т углерода и сажи, 9.6 тыс. т ароматических соединений [34]. В этом же году в Хюльсе отказались от использования большого завода и перешли на использование меньшего и более современного завода годовой производительностью 40 тыс. т C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в год [57].

В 60-х гг 20 в. производство ацетилена из природного газа электродуговым способом в промышленном масштабе началось в СССР на Саратовском химическом комбинате и в Румынии [32, 33]. К 1960 г. получение ацетилена с применением дуговой печи, работающей на переменном токе, и с двухстадийной закалкой, было реализовано в Чехословакии в масштабе пилотной установки (Брно-процесс) [32, 58, 59]. Согласно оценкам [32, 59], данный вариант имел экономические преимущества перед дуговым процессом, используемым в Хюльсе, и по капитальным вложениям, и по эксплуатационным расходам, однако в промышленности он реализован не был.

Фирмой Дюпон был разработан процесс получения ацетилена из углеводородов в реакторе с коаксиальным расположением электродов и электромагнитной стабилизацией электрической дуги [32, 33, 60]. Под действием электромагнита дуга вращалась между расходуемым угольным катодом и водоохлаждаемым анодом, образуя конус. Применяли двухстадийную закалку продуктов. В этом процессе использовали углеводородное сырье от метана до газойля; при этом применяли рециркуляцию водорода, чтобы получить соотношение Н:С = 4:1. К преимуществам коаксиального реактора относятся равномерное разрушение катода, а также малое время контакта; однако показатели процесса оказались на уровне процесса в Хюльсе. В сухом газе продуктов крекинга содержалось 15.2% ацетилена, 3.0% этилена и 74.5% водорода. Предприятие по получению ацетилена по методу, разработанному фирмой Дюпон, работало в США с 1963 по 1968 гг. с производительностью около 25 тыс. т/год [57].

При разработке электродугового процесса в масштабе промышленных установок и пилотных реакторов большие усилия были направлены на решение технических проблем, в частности, на определение условий функционирования, повышение ресурса работы электродов и предотвращение их закоксовывания [32–34]. Одновременно с раз-

работкой различных вариантов конверсии углеводородов в ацетилен электродуговым методом в промышленном масштабе продолжалось изучение этого процесса с использованием лабораторных реакторов [32, 61]. В СССР изучение электрокрекинга метана и других углеводородов проводили в МГУ [32, 62–67].

Проводились исследования в тлеющем и коронном разрядах [61, 62, 67].

Параллельно с развитием электродугового способа получения ацетилена из углеводородного сырья продолжались работы по применению дугового разряда в жидких углеводородах. В этом случае электрическая дуга возникает непосредственно в объеме жидкого углеводорода, в отличие от электродугового метода, в котором сырье вводится в высокотемпературную зону реакции. В результате тепло электрической дуги передается только в окружающую ее жидкость и сырье нагревается, подготавливаясь к реакции. Газообразные продукты реакции немедленно охлаждаются окружающей жидкостью, что существенно упрощает закалку. Возможность получения ацетилена при дуговом разряде в жидких углеводородах вызвала большой интерес [32, 61, 68]. В СССР этот метод был подробно исследован [32, 62]. В 30–50-е гг. 20 в. такой способ получения ацетилена был доведен до пилотных установок в СССР (процесс Татаринова), во Франции (фирма Air Liquide) и в Великобритании (фирма Griffin Process Co.), однако в промышленности он реализован не был [32, 33].

В электродуговом процессе углеводородное сырье контактирует непосредственно с электрической дугой, в результате, наряду с ацетиленом, образуются разнообразные углеводородные соединения, в том числе гомологи ацетилена, а также сажа, и происходит непроизводительный расход части энергии. Наличие нежелательных веществ в смеси продуктов усложняет выделение ацетилена и ухудшает характеристики процесса. Для устранения этих недостатков предложен новый вариант электротермического способа получения ацетилена – пиролиз углеводородного сырья в струе плазмы [32–34]. В этом процессе высокотемпературную струю плазмы генерируют в дуговом плазмотроне, затем ее смешивают с потоком углеводородного

сырья; далее проводят закалку продуктов реакции<sup>2</sup>. В качестве плазмообразующего газа возможно использовать аргон, водород, азот, природный газ, пары воды и т.д. Наиболее предпочтительным из них является водород, вследствие высокой степени диссоциации и, соответственно, высокого теплосодержания при повышенных температурах (от 3500 К). При охлаждении струи водородной плазмы степень диссоциации водорода уменьшается, энергия, полученная от электрической дуги, расходуется на пиролиз углеводородного сырья. Добавки водорода способствуют подавлению образования сажи и продуктов уплотнения при пиролизе углеводородов и не усложняют процесс выделения ацетилена из смеси продуктов. Аргонная плазма применяется в исследованиях кинетики и механизма реакций, но ее использование не имеет промышленного значения, так как аргон, будучи одноатомным газом, обладает менее выраженной зависимостью энтальпии от температуры [38]. Пароводяная плазма, также, как и плазма водорода, является не только теплоносителем, но и реагентом, однако, для нее характерно повышенное (по сравнению с водородной плазмой) потребление энергии и образование кислородсодержащих продуктов (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) [71].

Пиролиз углеводородного сырья в струе водородной плазмы (плазмоструйный пиролиз) для получения ацетилена был испытан в промышленном масштабе, причем эти работы шли параллельно и, даже, немного опережали лабораторные исследования. Фирма Knapsack AG (ФРГ) к 1962 г. разработала процесс пиролиза углеводородного сырья от пропана до сырой нефти (процесс Wasserstoff-Lichtbogen-Pyrolyse или сокращенно WLP) [38, 69]. Для получения водородной плазмы с температурой 3500–4000 К использовали плазмотрон мощностью 2500 кВт с дугой трехфазного переменного тока. На полупромышленной установке был получен пирогаз с концентрацией ацетилена от 13.7 об. % об. (из пропана) до 15.0 об. % (из сырой нефти) [38, 69]. Эти работы были завершены фирмой Хэхст (Hoechst AG), разработавшей и испытывав-

шей промышленный реактор мощностью 10 МВт для конверсии жидкого углеводородного сырья. В Хюльсе, работавшем в сотрудничестве с Hoechst AG, разработали и испытали промышленный реактор мощностью 8.5 МВт другой конструкции (с дугой постоянного тока), но обеспечивающим сходные результаты [34, 69, 70]. Для этих реакторов характерен высокий термический к.п.д. плазмотрона на уровне 88–90%. Конверсия сырья чуть выше, чем для дугового процесса, суммарный выход ацетилена и этилена из сырой нефти достигал 80% при рецикле и 56% – без рецикла. В продуктах присутствует углерод в меньшем количестве, чем в дуговом процессе, но больше чем ожидалось. Данная технология не была использована в производстве ацетилена по экономическим причинам [34, 57]. Не были использованы в промышленности и альтернативные варианты плазменных процессов получения ацетилена из углеводородного сырья, разработанные в США (фирмы Union Carbide Corp., American Cyanamid), СССР и других странах [32, 34, 57].

Исследование пиролиза углеводородов в плазменной струе с применением лабораторных реакторов стартует с начала 60-х гг. 20 в., когда были известны только патенты по процессу WLP (см. [32]), и еще не было публикации [38]. Лютнер (H.W. Leutner) и Стокс (C.S. Stokes) получили высокие выходы ацетилена из метана в аргонной плазме [54]. Степень превращения метана в ацетилен составила около 80%, в сажу 5.7%. В этих опытах средняя расчетная температура струи до ввода метана была порядка 12 000 К, удельные затраты энергии были очень высоки. Вскоре Андерсон (J.E. Anderson) и Кейз (L.R. Case) применили термодинамический и кинетический подходы, и показали принципиальную возможность получения высоких выходов ацетилена при плазменном пиролизе метана с относительно небольшими затратами энергии [30].

Активное изучение химических реакций в плазменных струях несколькими научными коллективами началось в СССР. В МГУ Д.Т. Ильин и Е.Н. Еремин провели пиролиз паров бензина до ацетилена и олефинов в пароводяной [72] и водородной [73, 74] плазме. В пароводяной плазме при подаче 0.25–0.30 л бензина на 1 л воды (в жидком состоянии) в смеси продуктов содержание ацети-

<sup>2</sup> Сначала среди электротермических процессов двухстадийным называли дуговой процесс с двухстадийной закалкой жидкими углеводородами и водой [32, 33, 58, 59, 66]. После разработки пиролиза углеводородного сырья в струе плазмы, его стали называть двухстадийным процессом [34, 38, 69, 70].

лена с гомологами составляло ~11 об. %, олефинов ~19 об. %. Расход энергии при этом немного превышали 7 кВт·ч/(м<sup>3</sup> суммы непредельных соединений). В смеси продуктов появляются кислородсодержащие соединения: CO<sub>2</sub> и CO (до 5 об. % каждый), O<sub>2</sub> (до 1 об. %). Степень превращения исходного бензина близка к 1, при этом в продуктах практически не было сажи [72]. В водородной плазме при оптимальном удельном расходе бензина 0.53 л/м<sup>3</sup> H<sub>2</sub> в смеси продуктов было 5.6 об. % ацетилена и 9.4 об. % олефинов, что меньше, чем в WLP-процессе [38]. Расход энергии на лабораторной установке был 5.75 кВт·ч/м<sup>3</sup> непредельных соединений и ожидается, что для крупномасштабной установки эта величина снизится ориентировочно до 4-5 кВт·ч/м<sup>3</sup>. Как и в работе [72], в водородной плазме при оптимальном удельном расходе бензина степень превращения исходного бензина близка к 1, сажа практически не образуется [73]. Сравнение результатов пиролиза паров низкооктанового бензина и паров индивидуальных углеводородов: *n*-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, *n*-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, *n*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, *изо*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> в водородной плазме показало, что качественный состав смеси продуктов мало зависит от природы исходных веществ [74].

Фундаментальное исследование пиролиза различного сырья, в первую очередь углеводородов, в струе плазмы с целью получения ацетилена было проведено в Институте нефтехимического синтеза РАН под руководством Л.С. Полака. На первом этапе совместно с соавторами из Энергетического института им. Г.М. Кржижановского на лабораторном плазмотроне мощностью 15 кВт была изучена конверсия природного газа (метана) в ацетилен при различных соотношениях расходов метана и аргона [20–22]. Средняя расчетная температура аргоновой плазмы до ввода метана составила около 5000 К [20, 22]. Была показана возможность разложения метана в плазменной струе на уровне 99% и достижения степени превращения его в ацетилен 80%. В этой работе высокая степень превращения метана в ацетилен была получена при больших расходах аргона (63.0 л/мин против 8.9 л/мин) и метана (27.0 л/мин против 1.65 л/мин), и, что существенно, в 2.3 раза большем расходе метана относительно аргона по сравнению с результатами [54]. В [20–22] расход энергии достаточно высок ~ 15 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена, но он может быть снижен заменой

плазмообразующего газа на водород, улучшением конструкции реактора и увеличением мощности плазмотрона. У плазмотрона, использованного в работах [20–22], термический к.п.д. был ~37%, в то время как у плазмотронов, примененных при испытаниях плазменного процесса Хэст–Хюльс, эта величина составляла 88–90% [34, 70]. В условиях опытов [20–22] определены времена протекания реакции 10<sup>-4</sup>–10<sup>-3</sup> с, образование сажи при этом было незначительным.

При изучении пиролиза метана в плазменной струе аргона в предварительных опытах [20–22] были определены особенности протекания реакции разложения метана при сверхвысоких температурах, установлено ориентировочное значение удельной энергии, необходимой для получения ацетилена из метана с высокой степенью превращения. Дальнейшие исследования были продолжены с водородной плазмой, применение которой в химико-технологических процессах более перспективно.

Для уточнения представлений о разложении метана при сверхвысоких температурах были проведены термодинамические и кинетические расчеты, результаты которых приведены в первом разделе обзора. С учетом результатов этих расчетов и проведенных ранее предварительных исследований, совместно с соавторами из Энергетического института им. Г.М. Кржижановского на лабораторной установке новой конструкции с плазмотроном мощностью 40 кВт была изучена конверсия метана в ацетилен в струе водородной плазмы [11, 12, 14, 20]. В этих опытах среднemasсовая температура водорода, покидающего плазмотрон, составляла 4000–4500 К. При расходах водорода 50 л/мин и природного газа 86 л/мин, мощности дуги 30 кВт при среднemasсовой температуре водорода 4 450 К был получен состав смеси продуктов (об. %): водород – 76.0, метан – 5.8, этилен – 0.5, ацетилен – 15.5, аллен – 0.01, метилацетилен – 0.16, винилацетилен (вместе с бутадиеном-1,3) – 0.09, диацетилен – 0.36, бензол не более 0,005%, нафталин не более 0.004%. Общая степень превращения метана составила 86%, превращение в ацетилен – 76%. Расход энергии составил 10.2 кВт·ч/м<sup>3</sup>. На основании полученных экспериментальных данных, был составлен энергетический баланс процесса: непосредственно на целевую реакцию получения

Таблица 1. Сравнительные характеристики способов производства ацетилена [11]

Характеристики процессов	Пиролиз метана в плазменной струе водорода	Электродуговой крекинг метана (Хюльс)	Электродуговой крекинг метана (Дюпон)	Окислительный пиролиз метана
Общее превращение метана, %	90	50	90	90 <sup>а</sup>
Степень превращения метана в ацетилен, %	80	40	80	30
Концентрация ацетилена, об. %	16	14	20	9
Степень полезного использования энергии, %	45	35	30	35
Чистота побочного продукта (водород), %	95 <sup>б</sup>	75 <sup>в</sup>	80 <sup>в</sup>	65 <sup>г</sup>
Выход гомологов ацетилена, отн. ед. <sup>д</sup>	80	200	Нет данных	100
Выход ароматических соединений, отн. ед. <sup>д</sup>	5	120	Нет данных	100
Себестоимость ацетилена, отн. ед. <sup>д</sup>	75	110	110	100
Затраты электроэнергии на 1 кг ацетилена, кВтЧ	9	12	15	4
Капитальные затраты, отн. ед. <sup>д</sup>	70	70	70	100

<sup>а</sup> Основная часть метана расходуется на сгорание.

<sup>б</sup> Технический водород.

<sup>в</sup> Смесь водорода с метаном.

<sup>г</sup> Смесь водорода с оксидом углерода.

<sup>д</sup> Относительно результатов, полученных в окислительном пиролизе метана.

ацетилена из метана расходуется 45% от всей затрачиваемой энергии, на образование побочных продуктов – 1%, на нагрев продуктов – 36% (часть тепла может быть возвращена), потери на охлаждение плазмотрона – 18%. Сравнение полученных результатов с результатами промышленных процессов получения ацетилена из метана, демонстрирует преимущества плазмоструйного способа получения ацетилена (см. табл. 1). Дополнительно следует отметить, что в его продуктах отсутствуют оксиды углерода СО и СО<sub>2</sub>, которые присутствуют в заметных количествах в продуктах, полученных при окислительном пиролизе метана, и в следовых количествах продуктов электродугового крекинга.

Исследования по получению ацетилена при плазмоструйном пиролизе углеводородного сырья были продолжены с низшими гомологами метана и различными смесями жидких углеводородов природного происхождения. При высокотемпературном разложении этих углеводородов в продуктах реакции в значительных количествах получается не только ацетилен, но и низшие олефины – этилен, пропилен, а также другие ненасыщенные углеводо-

роды. На первом этапе Ф.Б. Вурзель и Л.С. Полак изучили пиролиз пропан-бутановой смеси, *n*-гептана и низкооктанового бензина с концом кипения 200°C в плазменной струе аргона [75]. В этих предварительных опытах были определены особенности разложения гомологов метана в области сверхвысоких температур, установлен состав продуктов реакции, оценены температурный диапазон, в котором следует проводить пиролиз в плазменной струе, и время реакции, равное  $\sim(3-4) \times 10^{-4}$  с. У жидких углеводородов, подаваемых в плазмохимические реактор в парообразном состоянии, по сравнению с капельножидким состоянием, выше выход непредельных соединений, в том числе ацетилена. Для всех объектов выход ацетилена находится в пределах 12–21 мас. %, выход этилена в зависимости от температуры в 1.5–3 раза превышает выход ацетилена, выход метана немногим меньше выхода ацетилена, выход ароматических соединений незначительный. Нижняя граница температурного диапазона расположена около 1000°C, верхняя – в районе 1500–1700°C. Повышение температуры приводит к увеличению степени превращения ис-

**Таблица 2.** Сопоставление пиролиза бензина в плазменной струе и окислительного пиролиза [11, 12, 14]

Наименование компонентов продукта пиролиза	Пиролиз в плазменной струе водорода (ИНХС РАН)		Окислительный пиролиз (фирма Montecatini)	
	состав продуктов, %	выход на 1 кг сырья, мас. %	состав продуктов, %	выход на 1 кг сырья, мас. %
Водород	7.1	0.7	2.2	
Азот	нет	нет	1.95	0.62
Оксид углерода	нет	нет	29.8	
Диоксид углерода	нет	нет	10.5	0.15
Метан	10.4	8.9	8.5	12.3
Этан	2.1	1.8	0.4	
Пропан	нет	Нет	0.9	1.9
Этилен	21.9	18.6	22	32.1
Ацетилен	30.5	26.0	9.6	13.9
Пропилен	23.2	19.7	3.3	4.8
Бутены	нет	нет	0.40	0.6
Гомологи ацетилена	4.0	3.8	5.0	7.2
Бензол + толуол в жидких продуктах	15	3.1	5.5	0.08
Сумма непредельных углеводородов C <sub>2</sub> –C <sub>3</sub>	75.6	64.3	34.9	50.8
Затраты энергии, кВт·ч на 1 кг непредельных углеводородов C <sub>2</sub> –C <sub>3</sub>		3.5		не приводятся
Степень превращения в газ, мас. %		79		75

ходных веществ, выходов ацетилена и суммы газообразных продуктов. Дальнейшие эксперименты проводили с использованием водорода в качестве теплоносителя и низкооктанового бензина, подаваемого в реактор в парообразном виде [11, 75]. Было установлено, что в смеси продуктов содержание непредельных соединений составляет 72–80 мас. % и соотношение C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> зависит от условий процесса. При расходах водорода 28 л/мин и бензина 25 г/мин, полезной мощности 4.4 кВт при среднемассовой температуре водорода 3700 К и температуре реакции 1500 К был получен состав смеси продуктов (об. %): водород – 65.35, метан – 6.0, этан – 1.2, этилен – 7.4, ацетилен – 13.3, пропилен – 5.4, аллен – 0.18, метилацетилен – 0.21, вилацетилен – 0.13, диацетилен – 0.38, бензол – 0.15%, толуол – 0.1%, нафталин не обнаружен. Общая степень превращения углеводородного сырья составила 87%, сумма непредельных углеводоро-

дов в продуктах – 74.6 мас. %. Затраты энергии на 1 кг непредельных соединений состава C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> составили 4 кВт·ч/кг. Сравнение полученных результатов с литературными данными по окислительному пиролизу (процесс Монтекатини) показало преимущество пиролиза углеводородного сырья в струе водородной плазмы (см. табл. 2) [11, 12, 14].

В качестве сырья для получения непредельных соединений также применяли нефть [76] и газойль [77]. В этих работах использовали плазмохимический реактор, аналогичный [75], но большей мощности (полезная мощность, затраченная на нагрев водорода 10.0–13.3 кВт, среднемассовая температура водорода 4000 К) и производительности (расход водорода 3–4 нм<sup>3</sup>/ч, расход сырья 55–105 г/мин). При плазмоструйном пиролизе нефти с ростом температуры реакции от 1200 до 1600 К содержание ацетилена увеличивается от 7.5 до 15.9 об. %, содержание этилена и пропилена уменьшается от

9.7 до 7 об. % и от 1.8 до 1.0 об. %, соответственно [76]. Дальнейшее увеличение температуры реакции приводило к забивке реактора образующейся сажей. Общее превращение нефти в газообразные продукты реакции увеличивается от 50 до 97%, выход ацетилена и олефинов увеличивается от 76 до 85%, энергозатраты на сумму ацетилена, этилена и пропилена составляют 4–5 кВт·ч/кг. Аналогичные результаты были получены при исследовании плазмоструйного пиролиза тяжелого газойля [77], а также газового конденсата (конец кипения 250°C) [78, 79].

В работах [75–79] было показано, что при пиролизе в плазменной струе водорода из жидких углеводородов получают непредельные соединения  $C_2-C_3$  с выходом около 80%, при любом соотношении ацетилена и этилена и с меньшими энергозатратами, чем из природного газа (метана). Полученные данные о пиролизе низкооктанового бензина, газового конденсата, газойля и нефти показывают возможность получения ацетилена и этилена при плазмоструйном пиролизе различных видов жидких углеводородов природного происхождения.

В Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского повторили исследование пиролиза природного газа в плазменной струе водорода [20], применив реактор с несколько измененной конструкцией [80]. Были получены результаты, похожие на результаты [20], но с меньшим выходом ацетилена (14.9% против 15.5%) и большим расходом электроэнергии (13.7 против 10.2 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена). В опыте с наименьшим значением удельного расхода энергии 12.2 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена концентрация ацетилена в пирогазе 12.9 об. %. Расхождения результатов [80] с данными [20] авторы объяснили различиями составов природного газа (в работе [20] в природном газе было больше содержание гомологов метана, за счет разложения которых образуется дополнительное количества ацетилена) и изменением порядка проведения опытов.

Для улучшения энергетических показателей и дальнейшего совершенствования плазмоструйного пиролиза, в Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского исследовали получение ацетилена из природного газа в плазменной струе природного газа [81]. Природный газ состоял в основном из метана (97.9%). В работе использовали

реактор [80], среднемассовая температура метановой плазмы в зоне стабилизации дуги составляла  $\approx 3500$  К. Опыты проводили в двух вариантах: со струей метановой плазмы (фактически, это электродуговой процесс) и с подачей дополнительного потока метана в струю метановой плазмы. В первом варианте была получена концентрация ацетилена в пирогазе 16.9 об. % при удельном расходе энергии 12.6 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена. Подача дополнительного метана (от 50 до 100 л/мин) привела к улучшению характеристик процесса. В оптимальном режиме работы реактора (50 л/мин первичного метана и 60 л/мин добавочного метана) при одном из наименьших значений удельного расхода энергии 9.6 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена и относительно высоком КПД плазмотрона 86.5% достигнута наибольшая концентрация ацетилена 19.4%, при этом суммарное содержание гомологов ацетилена не превышало 0.7% (метилацетилен – 0.0676, винилацетилен – 0.13, диацетилен – 0.477, бутадиен-1,3 – 0.0065, аллен – 0.0286%). Контакт природного газа с электрической дугой в плазмотроне должен приводить к образованию сажи, однако данные об ее образовании в [81] не представлены. По способу получения ацетилена в плазменной струе природного газа были получены авторское свидетельство СССР и патенты ряда европейских стран (см. [81]), но о промышленном применении данного метода не известно.

В Московском институте химического машиностроения (МИХМ) А.Л. Сурис и С.Н. Шорин провели исследование пиролиза пропан-бутановой фракции в плазменной струе природного газа [16]. Было установлено, что в системе водород-пропан-бутановая фракция с ростом отношения С/Н возрастает выход ацетилена и уменьшаются удельные энергозатраты. Для соотношения С/Н = 0.282 при температуре реакции 1520 К в смеси продуктов содержание ацетилена составляет 20 об. % при затратах энергии 7.33 кВт·ч/м<sup>3</sup> ацетилена. В проведенной серии экспериментов минимальные энергозатраты на получение 1 м<sup>3</sup> суммы ацетилен и этилен – 5.73 кВт·ч/м<sup>3</sup>.

В работе [82] на основании термодинамических расчетов в системе С–Н был введен энергетический критерий  $K_{эп}$ , при применении которого на примере пиролиза в водородной плазме пропан-бутановой фракции, природного газа и их смесей было

показано, что различные характеристики реакции, такие, как общая степень превращения исходного сырья, концентрация ацетилена в смеси продуктов, степень превращения исходного сырья в ацетилен  $\gamma_{C_2H_2}$ , и другие, можно представить в виде однозначных функций критерия  $K_{эп}$  [83]. Было установлено, что при плазмоструйном пиролизе, зависимости общей степени превращения исходного сырья и степени превращения исходного сырья в ацетилен сохраняют линейный вид до более высоких значений степени превращения (94–97%) по сравнению с электродуговым процессом. В электродуговом процессе при значениях энергетического критерия  $K_{эп} = 1.07\text{--}1.27$  происходит отклонение общей степени превращения исходного сырья от линейной зависимости и для дальнейшего увеличения ее значения необходимы большие затраты энергии.

Влияние закалки тяжелыми углеводородами на пиролиз природного газа в плазменной струе водорода исследовано в [84]. В результате проведенных кинетических расчетов было установлено, что при плазмоструйном пиролизе природного газа добавки пропана приводят к получению дополнительного количества ацетилена и снижению удельных затрат получения ацетилена на 20–25%. Наилучшие результаты были достигнуты при подаче пропана в момент максимального накопления ацетилена. Происходит увеличение выхода этилена и снижение удельных энергозатрат на сумму ацетилена и этилена. Установлено, что достаточно большие количества пропана приводят к снижению концентрации ацетилена в пирогазе и степени превращения всего сырья в ацетилен. Показатели процесса могут быть улучшены при предварительном подогреве пропана по сравнению с закалкой холодным пропаном. Проведенные эксперименты подтвердили выводы, сделанные на основании кинетических расчетов, в них для закалки использовали сжиженный газ, гексан, циклогексан, бензин, керосин.

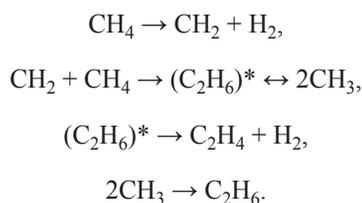
Высокое содержание ацетилена в смеси продуктов может быть получено при плазмоструйном пиролизе не только углеводородов, но и различных хлоруглеводородов. Л.С. Полак вместе с соавторами исследовали пиролиз дихлорэтана, *трет*-бутилхлорида и нетоксичных изомеров гексахлорана в плазменной струе водорода [85]. На основании термодинамических расчетов был определен температурный интервал (1500–1800 К), в котором в

смеси продуктов пиролиза ацетилен преобладает над другими углеводородами (этилен, пропилен, метан). При пиролизе дихлорэтана было установлено, что с повышением температуры реакции в диапазоне 1400–1700 К увеличивается степень превращения сырья от 85 до 99%, выход суммы ацетилена и HCl от 78.3 до 94.8 мас. %, удельные энергозатраты при этом составляют 1.2–1.3 кВт·ч/кг  $C_2H_2 + HCl$ . Содержание ацетилена в пирогазе достигает 17.0 об. %. При пиролизе *трет*-бутилхлорида было достигнуто максимальное содержание ацетилена в продуктах 20,5 об. %, удельные энергозатраты составляют 3.0 кВт·ч/кг  $C_2H_2 + HCl$ . В продуктах пиролиза гексахлорана при разложении влажного сырья содержание ацетилена 8.6 об. %, при пиролизе сухого сырья 12.3 об. %. Таким образом, в [85] была показана возможность переработки побочных продуктов хлорорганических производств с получением высоких выходов ацетилена и HCl, применимого для производства винилхлорида, при низких удельных расходах электроэнергии.

Наряду с определением закономерностей пиролиза и подбора оптимального режима получения целевых продуктов – ацетилена из природного газа, ацетилена и этилена из гомологов метана, смесей жидких углеводородов природного происхождения, ацетилена из хлоруглеводородов – Л.С. Полак с соавторами уделяли внимание установлению кинетических закономерностей этих реакций [86]. В этом исследовании выполняли математическое моделирование и находили решение системы уравнений химической кинетики и гидродинамики плазменной струи с учетом потерь энергии в охлаждаемых реакторах и закалочных устройствах. Предполагалось, что разложение исходных веществ происходит в два этапа: сначала за времена  $10^{-6}$  с и менее образуется смесь веществ:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , а также  $C_2H_2$ , если в сырье есть ароматические углеводороды, и HCl при пиролизе хлоруглеводородов. На втором этапе полученные углеводороды превращаются по реакциям схемы Касселя, предложенной для разложения метана [27, 28]. Было установлено, что результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Для различных углеводородов кинетические зависимости образования основных продуктов пиролиза подобны, но различаются временами достижения максимальных концентраций

этилена и ацетилена: по сравнению с пиролизом метана при пиролизе бензина и газового конденсата – эти величины сдвинуты в сторону меньших времен. При пиролизе метана времена достижения максимальных концентраций этилена и ацетилена приходятся на интервалы времен  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  и  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  с, соответственно, а при пиролизе бензина и газового конденсата –  $10^{-6}$  и  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  с, соответственно. При математическом моделировании установлено время начала принудительной закалки продуктов разложения жидких углеводородов  $\sim 10^{-4}$  с и ее скорость  $5 \times 10^6$  К/с. При изменении начальных условий и времени начала закалки можно получить смесь продуктов с различным соотношением  $C_2H_2:C_2H_4$  [86].

Механизм начальных стадий высокотемпературного пиролиза метана в плазменной струе аргона исследовали в [87]. Для этого изучали состав продуктов высокотемпературного пиролиза смеси  $CH_4 + CD_4$  (10:1) методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. На основании экспериментальных данных по изотопному составу этановой фракции смесей продуктов, рассмотрев возможные варианты образования этана, Л.С. Полак с соавторами предложили для плазмоструйного пиролиза следующую последовательность превращений.



Образующийся при сверхвысоких температурах метилен  $CH_2$ , взаимодействует с молекулой метана с образованием возбужденной молекулы этана, которая в условиях плазменной струи распадается на два метильных радикала и в меньшей степени на молекулу этилена и водорода. При димеризации метильных радикалов при снижении температуры плазменной струи образуется молекула этана. Результаты, полученные в [87], подтверждают молекулярный отрыв водорода от метана при плазмоструйном пиролизе и не противоречат схеме Касселя, выполнимость которой принималась во всех кинетических расчетах, проведенных в лаборатории плазмохимии ИНХС РАН [11, 12, 14, 20, 24–26, 86].

В лаборатории плазмохимии ИНХС РАН исследовали также термические реакции ацетилена с целью определения оптимальных условий его получения и сохранения. Была построена кинетическая схема реакций убыли ацетилена от начальных стадий до образования зародышей сажи [88, 89]. Эта работа получила дальнейшее развитие в [90].

В 60–70 гг. 20 в. ацетилен уступил первенство в основном органическом синтезе низшим олефинам, получаемым термическим пиролизом углеводородного сырья. Мировое производство ацетилена началось снижаться, и разработка способов его получения перестала быть в центре внимания исследователей. Из всего разнообразия способов получения ацетилена экономически оправданными на рубеже 20–21 вв. остались: получение ацетилена из карбида кальция, окислительный пиролиз природного газа, электродуговой процесс и выделение ацетилена из продуктов высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья [34]. Интерес к разработке новых вариантов получения ацетилена, в том числе с привлечением различных плазмохимических технологий, возобновился в кон. 20–нач. 21 вв. В настоящее время исследования в этой области проводят с применением термической [39, 91, 92], микроволновой [93–95] и неравновесной плазмы [10, 94, 96], а в качестве сырья используют не только углеводороды, но и уголь [97–99].

Среди работ, выполненных с применением плазмы следует отметить исследование, осуществленное в Курчатовском институте [100, 101]. В качестве плазмообразующего газа использовали либо аргон, либо смесь водорода с аргоном. В струю, выходящую из плазмотрона, подавали поток метана. Атомарный водород, содержащийся в плазмообразующем газе, стимулировал химическую реакцию. Температура смеси газов составляла 1800–2500 К, давление в реакторе 9.3 кПа. Было проведено четыре серии экспериментов, в которых, применяя увеличение расходов метана и плазмообразующего газа, достигали уменьшения температуры смеси после смешения. В результате степень превращения метана снижалась, при этом увеличивались различия в действии водородо-аргоновой и аргоновой струй на химическую реакцию. При добавлении дополнительного потока холодного аргона к плазменной струе, ее температура была существенно снижена. Для аргоновой струи степень превра-

**Таблица 3.** Показатели различных процессов получения ацетилена из природного газа (метана) в плазменной дуге<sup>a</sup>

Процессы	Мощность реактора, кВт	Степень превращения, %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> в пирогазе, % об	Селективность образования C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , %	Затраты энергии, кВт·ч/кг (кВт·ч/м <sup>3</sup> )	Ссылки
Дуговой процесс Hüls	8000	70.5	14.5	72.9	12.9 ( <b>14.0</b> )	[31]
Дуговой процесс Саратовский химический комбинат	7200	56–60	11–13.0	72–75	14.7–15.3 ( <b>13.5–14.0</b> )	[33]
Сидоров, Ильин, Полак, 1968	55–195	50	14.6	~90	10.5 ( <b>11.4</b> )	[65]
Сидоров, Ильин, Полак, 1968	148.6		13.3–13.4		6.8–7.3 ( <b>7.4–7.9</b> )	[66]
Козлов, Худяков, Кобзев, 1967	13.7–33	93.2	16.9	66.2	11.6 ( <b>12.6</b> )	[81]

<sup>a</sup> В табл. 3–5 представлены удельные затраты энергии, выраженные на 1 кг и 1 м<sup>3</sup> ацетилена (целевых продуктов). Полу жирным шрифтом отмечены значения, представленные в источнике. Пересчет от кВт·ч/кг в кВт·ч/м<sup>3</sup> и обратно проводили, исходя из плотности ацетилена 1.0896 кг/м<sup>3</sup> при нормальных условиях [32].

щения метана упала до ~2% (сажу не обнаружили), а в случае водородо-аргоновой струи превращение в углеводороды составило 11% и в сажу 6% [100]. Так было показано, что добавки атомов водорода существенно ускоряют пиролиз метана. При кинетическом моделировании полученных результатов было подтверждено увеличение скорости реакции добавками атомов водорода и установлено, что в условиях проведения эксперимента [100] образование ацетилена не зависит от накопления в смеси этана и этилена и происходит одновременно с этаном, некоторое количество которого затем превращается в этилен [101]. Этот факт противоречит схеме Касселя, согласно которой при пиролизе метана происходит последовательное образование этана, этилена, ацетилена.

В Национальной инженерной и экологической лаборатории штата Айдахо (INEEL) исследовали получение ацетилена при пиролизе природного газа в плазменной струе аргона и водорода [39, 91]. На лабораторном реакторе были получены высокие значения степени превращения метана и селективности образования ацетилена (табл. 4), но содержание ацетилена в пирогазе оказалось ниже, и, соответственно, удельные затраты энергии на получение 1 кг ацетилена выше, чем показатели

дугового процесса в Хюльсе. В работе применяли два вида закалки продуктов реакции: в теплообменнике и аэродинамическую закалку в сопле. Существенное увеличение скорости закали в сопле привело лишь к незначительному улучшению состава смеси продуктов, за исключением снижения выхода этилена.

Снижения удельных затрат энергии на получение 1 кг ацетилена при конверсии метана удалось добиться при использовании гибридного плазмохимического реактора [102] и реактора с вращающейся электрической дугой [103, 104]. Ли (Li T.) и другие показали, что предварительное смешение потоков аргона и метана перед подачей в плазмотрон приводит к увеличению степени превращения метана и селективности образования ацетилена, однако удельные затраты энергии оказались высокими (42 кВт·ч/кг) [92]. Реактор с вращающейся электрической дугой был также применен для получения ацетилена при пиролизе полиолефинов [105].

В Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова в реакторе оригинальной конструкции исследовали превращение пропан-бутановой фракции и дизельного топлива в ацетилен [106, 107]. Достигнуты высокие выходы ацетилена в пирогазе

**Таблица 4.** Показатели различных процессов получения ацетилена из природного газа (метана) в плазменной струе

Процессы	Мощность реактора, кВт	Плазмообразующий газ	Степень превращения, %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> в пирогазе, об. %	Селективность образования C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , %	Заграта энергии, кВт·ч/кг (кВт·ч/м <sup>3</sup> )	Ссылки
Leutner and Stoks, 1961	6.8	Ar	92.9		86.2	79 ( <b>72.5</b> )	[54]
Полак и другие, 1962–1965	15	Ar	97–99.3	10.7	70–87	13.8 ( <b>15</b> )	[20–22]
Полак и другие, 1965	40	H <sub>2</sub>	86	15.5	76	9.4 ( <b>10.2</b> )	[20]
Козлов, Худяков, Кобзев, 1967	13.7–33	H <sub>2</sub>	97.8	14.9	75.4	12.6 ( <b>13.7</b> )	[80]
Козлов, Худяков, Кобзев, 1970	13.7–33	CH <sub>4</sub>	86.1	12.9	63.2	11.2 ( <b>12.2</b> )	[81]
			93.6	19.4	76.0	8.8 ( <b>9.6</b> )	
			88.7	18.2	68.8	8.5 ( <b>9.25</b> )	
Сурис, Шорин и др., 1975	7–12	H <sub>2</sub>		14	77	9.6 ( <b>10.5</b> )	[84]
				14.5*	63*	9.2 ( <b>10</b> )*	[84]
Plotczyk, 1983	10–40	H <sub>2</sub>	95		84	16.9 ( <b>15.5</b> )	[109]
Plotczyk, 1985	4–16	Ar	> 90		95	26.0 ( <b>23.9</b> )	[110]
Fincke, Anderson et al., 2002	75	Ar + H <sub>2</sub>	100	11.8	90–95	17.4 ( <b>16</b> )	[39, 91]
Тao et al., 2006	80–180	N <sub>2</sub>	40–99		89.8	14.2 ( <b>13</b> )	[111]
Вao, et al., 2008	50	Ar, H <sub>2</sub>	96	11.4	86.2	10.5 ( <b>9.68</b> )	[112]
Li et al., 2017	2	Ar	88		70	45.8 ( <b>42</b> )	[92]
		Ar + CH <sub>4</sub>	99		79		

(\*) Закалка пропан-бутановой смесью.

и низкие значения удельных затрат энергии. Превращение жидких углеводородов в ацетилен в термической плазме исследовали также в [108].

Основной параметр при сравнении различных электротермических и плазмохимических способов получения ацетилена – удельные затраты энергии на получение 1 кг или 1 м<sup>3</sup> ацетилена (для комбинированных способов получения ацетилена и низших олефинов применяют этот параметр на 1 кг или 1 м<sup>3</sup> суммы ацетилена и олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub>). Показатели процессов получения ацетилена из углеводородного сырья при использовании методов термической плазмы представлены в табл. 3–6.

Наряду с термической равновесной плазмой, пиролиз метана активно исследовали различными методами низкотемпературной неравновесной плазмы [10, 93–97]. Было установлено, что при атмосферном давлении и комнатной температуре пиролиз метана в импульсном искровом, импульсном

стримерном и барьерном разрядах требует значительных энергетических затрат [96]. По-видимому, наилучший результат (~6–6.5 кВт·ч/кг C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) был получен в Курчатовском институте при использовании микроволнового разряда при пониженном давлении 10–80 торр [115, 116]. При анализе и сравнении результатов плазмохимической конверсии метана в ацетилен и водород в квазиравновесных и неравновесных процессах Д.И. Словецкий пришел к выводу, что применение квазиравновесной плазмы наиболее перспективно при высокой производительности (например, более т/ч ацетилена и водорода), а при производительности менее 100 кг/ч ацетилена и 300 нм<sup>3</sup>/ч водорода может быть оправданным инициированный микроволновым разрядом пиролиз углеводородов [10].

По критерию минимальности удельных затрат энергии, результаты, полученные под руководством Л.С. Полака в 60-е гг. 20 в., остаются среди

**Таблица 5.** Показатели различных процессов получения ацетилена из гомологов метана и жидкого углеводородного сырья в термической плазме

Процессы	Углеводородное сырье	Мощность реактора, кВт	Плазмообразующий газ	Степень превращения, %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> в пирогазе, об. %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (олефинов C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ) в пирогазе, об. %	Затраты энергии, кВт·ч/кг (кВт·ч/м <sup>3</sup> )	Ссылки
Процесс WLP (пиролиз в струе водородной плазмы)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , различные жидкие углеводороды	2500 и 4000	H <sub>2</sub>	> 75	12.1–14.2	6–1	4.2–5.0 (4.6–5.4)	[38]
Ильин и Еремин, 1962	Бензин	1.5	H <sub>2</sub> O	≤ 100	11	(19)	(> 7) <sup>a</sup>	[72]
Ильин и Еремин, 1962, 1965	Бензин	2	H <sub>2</sub>	≤ 100	5.6	(9.4)	(5.75) <sup>a</sup>	[73, 74]
Сурис и Шорин, 1967	Пропан-бутановая фракция (ПБФ)	н/д	H <sub>2</sub>		20	2–4	6.7 (7.33) (5.73) <sup>b</sup>	[16]
Полак и другие, 1969	Нефть	15–20	H <sub>2</sub>	97	15.9	7 (8)	4–5 <sup>a</sup>	[76]
Полак и другие, 1971	Газойль	15–20	H <sub>2</sub>	92	17.8	4.0	5.3 <sup>a</sup>	[77]
Полак и другие, 1973	Газовый конденсат (конец кипения 250°C)	15–20	H <sub>2</sub>	100	20.2	2.75	6.1 <sup>a</sup>	[78]
Vogulkin et al., 2005	Дизельное топливо	19–30.8	ПБФ + N <sub>2</sub>	≤ 100	29.0–30.9	8.1–12.5	4.0 <sup>a</sup>	[106, 107]
Yan et al., 2012	n-Гексан	2–3.3	H <sub>2</sub> /Ar	93	5.89	4.40	18 (20)	
	Циклогексан			77	6.14	2.14	21 (23)	[108]
	Толуол			65	2.27	0.09		

<sup>a</sup> Затраты энергии на образование смеси непредельных соединений.

<sup>b</sup> Затраты энергии на образование смеси C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

лучших и в наше время, и не только среди методов термической плазмы, но и с учетом методов неравновесной плазмы [10, 93–97, 115, 116].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плазмохимия как самостоятельная наука возникла в 60–70 гг. 20 в. Теоретическая плазмохимия и плазмохимическая технология – относительно новые и активно развивающиеся разделы физической химии и промышленной химической технологии. На становление этих отраслей знания заметное влияние оказал профессор Л.С. Полак. Созданная им в Институте нефтехимического синтеза РАН лаборатория плазмохимии, по праву считалась одним из ведущих научных коллективов в этой области. В лаборатории плазмохимии под руководством Л.С. Полака были проведены теоретические и экс-

периментальные исследования, получившие широкое признание во всем мире. В данном обзоре реакция получения ацетилена из метана и другого углеводородного сырья в термической плазме, подробно изученная Л.С. Полаком с сотрудниками, рассмотрена в историческом контексте с привлечением сведений о получении ацетилена в промышленности с использованием электротермических и плазмохимических способов.

Методики кинетических расчетов и оптимизации закалки продуктов, разработанные в ходе этого исследования в лаборатории плазмохимии ИНХС РАН, не потеряли своего значения и могут быть использованы при исследовании других плазмохимических реакций, а экспериментальные результаты по-прежнему остаются среди лучших с учетом всех методов плазмохимии (методов термической и

**Таблица 6.** Показатели различных процессов получения ацетилена из углеводородного сырья в реакторах с вращающейся электрической дугой

Процессы	Углеводородное сырье	Мощность реактора, кВт	Плазмообразующий газ	Степень превращения, %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> в пирогазе, об. %	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (олефинов C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ) в пирогазе, об. %	Затраты энергии, кВт·ч/кг	Ссылки
Дуговой процесс DuPont	Углеводороды от метана до газойля с добавкой H <sub>2</sub> , соотношение H:C = 4:1	> 500		73.7	15.2 [58]	3.0 [58]	10.6*	[32]
Kang et al., 2016	CH <sub>4</sub> + (H <sub>2</sub> )	20	Ar или N <sub>2</sub>	20–95			11.7	[92]
Dinh et al., 2019	CH <sub>4</sub>	2	H <sub>2</sub>	> 70			9	[103]
Ma et al., 2016	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1000	H <sub>2</sub>				10.2	[104]
Zhang M. et al., 2017	Полиэтилен, полипропилен	50	H <sub>2</sub>	90–95	10	1.5–2	10.02	[113]
Ma et al., 2017	n-Гексан Толуол	50	H <sub>2</sub>		6 12–13 11	1–2 6–7 1	< 20 20 13.7 19.9	[105] [114]

(\*) Без учета затрат на выделение ацетилена.

неравновесной плазмы). Подводя итоги, отметим, что теоретические и экспериментальные работы, выполненные Л.С. Полаком и его научной школой, являются научной базой для дальнейшего развития плазмохимии.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Билера Игорь Васильевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6724-1907>

Лебедев Юрий Анатольевич, д.ф.-м.н., зав. лабораторией плазмохимии и физикохимии импульсных процессов, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1463-9537>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лев Соломонович Полак, <http://www.ips.ac.ru/plasma/polak.htm>.
2. Полак Л.С. Было так. Очерки. М.: Типография изд-ва МГУ, 1996. 158 с.
3. Асиновский Э.И., Визгин В.П., Гинзбург В.Л., Иванов Ю.А., Ильина Т.Д., Кирсанов В.С., Лебедев Ю.А., Норман Г.Э., Орел В.М., Платэ Н.А., Словецкий Д.И., Фортвов В.Е. Памяти Льва Соломоновича Полака // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 967–968. <https://doi.org/10.3367/UFN.0172.200208j.0967> [Asinovskii E.I., Vizgin V.P., Ginzburg V.L., Ivanov Yu.A., Il'ina T.D., Kirsanov V.S., Lebedev Yu.A., Norman G.E., Orel V.M., Plate N.A., Slovetskii D.I., Fortov V.E. In memory of Lev Solomonovich Polak // Phys. Usp. 2002. V. 45. № 8. P. 903–905. <https://doi.org/10.1070/PU2002v045n08ABEN001214>].
4. К столетию со дня рождения Льва Соломоновича Полака. <https://museum.itmo.ru/images/person/343/polak.pdf>.
5. Овсянников А.А. Мой учитель // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы». Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2005. С. 557–559.

6. Лебедев Ю.А. Память о Л.С. Полаке // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы». Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2005. С. 559–563.
7. Визгин Вл.П. Историко-научные труды Л.С. Полака и фрагменты воспоминаний о совместной работе // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII-1 «Химия низкотемпературной плазмы». Под ред. Ю.А. Лебедева, Н.А. Платэ, В.Е. Фортова. М.: Янус-К, 2005. С. 564–571.
8. Всероссийский семинар по плазмохимии им. Л.С. Полака. <http://www.ips.ac.ru/plasma>.
9. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. 254 с.
10. Словецкий Д.И. Плазмохимические процессы в нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 5. С. 323–332 [*Slovetskii D.I. Plasma-chemical processes in petroleum chemistry (review) // Petrol. Chemistry. 2006. V. 46. № 5. P. 295–304. <https://doi.org/10.1134/S096554410605001X>].*
11. Полак Л.С. Низкотемпературная плазма в нефтехимии // Нефтехимия. 1967. Т. 7. № 3. С. 463–475 [*Polak L.S. Low-temperature plasma in petroleum chemistry // Petrol. Chemistry. 1967. V. 7. № 2. P. 136–152. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(67\)90032-9](https://doi.org/10.1016/0031-6458(67)90032-9)].*
12. Wurzel F.B., Polak L.S. Plasma chemical technology – the future of the chemical industry // *Ind. Eng. Chem.* 1970. V. 62. № 6. P. 8–22. <https://doi.org/10.1021/ie50726a004>
13. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.
14. Вурзель Ф. Б., Полак Л.С. Плазмохимическая технология в промышленности органического синтеза // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1969. Т. 14. № 3. С. 320–327.
15. Wilks P.H. The survival of plasma chemistry // *Pure Appl. Chem.* 1974. V. 39. № 3. P. 415–421. <https://doi.org/10.1351/pac197439030415>
16. Суриц А.Л., Шорин С.Н. Пиролиз пропан-бутановой смеси в плазменной струе // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 3. С. 264–267.
17. Суриц А.Л., Асланян Л. С., Шорин С.Н. Термодинамические свойства плазмообразующих газов // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. № 5. С. 392–394.
18. Henderson L., Shukla P., Rudolph V., Duckworth G. Production of cyanide using thermal plasma: thermodynamic analysis and process-specific energy consumption // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 49. P. 21347–21358. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02140>
19. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука. 1979, 248 с.
20. Гуляев Г.В., Полак Л.С. Получение ацетилена из метана в плазменной струе. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 72–99.
21. Гуляев Г.В., Козлов Г.И., Полак Л.С., Хитрин Л.Н., Худяков Г.Н. Конверсия метана в ацетилен в плазменной струе // Нефтехимия. 1962. Т. 2. № 5. С. 793–794 [*Gulyayev G.V., Kozlov G.I., Polak L.S., Khitrin L.N., Khudyakov G.N. Conversion of methane to acetylene in a plasma jet // Petrol. Chemistry. 1963. V. 2. № 3. P. 431–444. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(63\)90068-6](https://doi.org/10.1016/0031-6458(63)90068-6)].*
22. Гуляев Г.В., Козлов Г.И., Полак Л.С., Хитрин Л.Н., Худяков Г.Н. Превращение метана в ацетилен в плазменной струе аргона // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. № 3. С. 641–643.
23. Вурзель Ф.Б., Полак Л.С. Химические процессы в плазме и плазменной струе (обзор литературы) / «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 238–253.
24. Гуляев Г.В., Полак Л.С. О кинетике термического разложения метана // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 3. С. 399–405.
25. Меламед В.Г., Мухтарова Т.А., Полак Л.С., Хаит Ю.Л. Об одном методе расчета кинетических зависимостей химических реакций, протекающих в плазменных струях (на примере конверсии метана в ацетилен). В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 12–51.
26. Алекперов В.А., Гринчак М.Б., Кесеи Ч., Овсянников А.А., Полак Л.С. Кинетика разложения метана в турбулентном потоке низкотемпературной плазмы. В кн. «Плазмохимические процессы». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1979. С. 105–136.
27. Kassel L.S. The thermal decomposition of methane // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 10. P. 3949–3961. <https://doi.org/10.1021/ja01349a019>
28. Kozlov G.I., Knorre V.G. Single-pulse shock tube studies on the kinetics of the thermal decomposition of methane // *Combust. Flame.* 1962. V. 6. P. 253–263. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(62\)90103-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(62)90103-7)
29. Полак Л.С., Хаит Ю.Л., Червоочкин Э.Н. Решение на ЭЦВМ системы дифференциальных уравнений процесса пиролиза метана в высокотемпературной газовой струе с учетом закалки ацетилена // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 3. С. 275–280.
30. Anderson J.E., Case L.K. An analytical approach to plasma torch chemistry // *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.* 1962. V. 1. № 3. P. 161–165.

31. *Gladisch H.* How Huels make acetylene by DC arc. *Hydrocarbon Process. Petrol. Refiner.* 1962. V. 41. № 6. P. 159–164.
32. Миллер С.А. Ацетилен, его свойства, получение и применение. Т. 1. Л.: Химия. 1969. 680 с [*Miller S.A.* Acetylene, its properties, manufacture and uses. V. 1. London: Ernest Benn Limited, 1965].
33. *Антонов В.Н., Ланидус А.С.* Производство ацетилена. М.: Химия, 1970. 416 с.
34. *Pässler P., Hefner W., Buckl K., Meinass H., Meiswinkel A., Wernicke H.-J., Ebersberg G., Müller R., Bässler J., Behringer H., Mayer D.* Acetylene. In: «Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. V. 1. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. P. 277–326. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a01097.pub3>
35. *Reed T.B.* Plasmas for high temperature chemistry // *Advances in High Temperature Chemistry.* 1967. V. 1. P. 259–316. [https://doi.org/10.1016/S0065-2741\(13\)70028-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2741(13)70028-9).
36. *Полак Л.С., Хаит Ю.Л.* Некоторые вопросы кинетики химических реакций в плазменных струях // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 4. С. 920–923.
37. *Бухман Ф.А., Меламед В.Г., Полак Л.С., Хаит Ю.Л.* Некоторые расчеты параметров принудительной закалки ацетилена при его получении из метана в плазменной струе. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака, М.: Наука, 1965. С. 52–59.
38. *Sennewald K., Schallus E., Pohl F.* Erzeugung von Acetylen durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen mittels hochoberhitzten Wasserstoffes // *Chem. Ing. Tech.* 1963. V. 35. № 1. S. 1–6. <https://doi.org/10.1002/cite.330350102>
39. *Fincke J.R., Anderson R.P., Hyde T., Detering B.A., Wright R., Bewley R.L., Haggard D.C., Swank W.D.* Plasma thermal conversion of methane to acetylene // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2002. V. 22. № 1. P. 105–136. <https://doi.org/10.1023/A:1012944615974>
40. *Plooster M.N., Reed T.B.* Carbon-hydrogen-acetylene equilibrium at high temperatures // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. № 1. P. 66–72. <https://doi.org/10.1063/1.1730338>
41. *Marynowski C.W., Phillips R.C., Phillips J.R., Hiester N.K.* Thermodynamics of selected chemical systems potentially applicable to plasma jet synthesis // *Ind. Eng. Chem. Fundamentals.* 1962. V. 1. № 1. P. 52–61. <https://doi.org/10.1021/i160001a010>
42. *Goldberger W.M., Oxley H.* Quenching the plasma reaction by means of fluidized bed // *AIChE J.* 1963. V. 9. № 6. P. 778–782. <https://doi.org/10.1002/aic.690090614>
43. *Забродский С.С., Андрюшкевич М.Б., Бурачонок И.Н.* О механизме охлаждения высокотемпературных газовых (плазменных) струй в псевдооживленном слое // Инж.-физ. журн. 1977. Т. 33. № 3. С. 419–425 [*Zabrodskii S.S., Andryushkevich M.B., Burachonok I.N.* Mechanism of cooling of high-temperature gas (plasma) jets in a fluidized bed // *J. Engineering Physics.* 1977. V. 33. № 3. P. 1028–1032. <https://doi.org/10.1007/BF00860542>].
44. Первый Всесоюзный симпозиум по плазмохимии, Москва, 20–23 декабря 1971 г. (краткое содержание докладов) / М., 1971. С. 169–181.
45. *Обвянников А.А., Полак Л.С.* Окисление метана в плазменной струе // *Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме.* Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 118–131.
46. *Гуляев Г.В., Козлов Г.И., Полак Л.С., Хитрин Л.Н., Худяков Г.Н., Щипачев В.С.* Кинетика и термодинамика образования окислов азота в плазменной струе // *Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме.* Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 132–150.
47. *Полак Л.С., Щипачев В.С.* Вопросы оптимизации процесса получения окислов азота в плазменной струе. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 151–166.
48. *Хаит Ю.Л.* Об одном возможном механизме закалки продуктов химических реакций в плазменной струе. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 167–195.
49. *Шорин С.Н.,* Теплопередача. М.: Высшая школа, 1964. 491 с.
50. *Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк-Каменецкий Д.А.* Окисление азота при горении. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 147 с.
51. *Polak L.S.* Chemical processes in low-temperature plasmas // *Pure Appl. Chem.* 1966. V. 13. № 3. P. 345–360. <https://doi.org/10.1351/pac196613030345>
52. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1969. 279 с.
53. *Бухман Ф.А., Гуляев Г.В., Меламед В.Г., Полак Л.С., Хаит Ю.Л.* Принудительное изменение температурного режима плазменной струи как один из методов управления процессом получения ацетилена из метана. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 60–65.
54. *Leutner H.W., Stokes C.S.* Producing acetylene in a plasma jet // *Ind. Eng. Chem.* 1961. V. 53. № 5. P. 341–342. <https://doi.org/10.1021/ie50617a018>
55. *Ньюланд Ю, Фогт Р.* Химия ацетилена. М: ГИИЛ, 1947. 400 с [*Nieuwland U.A., Vogt R.R.* The chemistry of

- acetylene. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1945. 219 p.]
56. Шехтер А.Б. Химические реакции в электрическом разряде. Л., М.: ОНТИ, 1935. 152 с.
  57. Weissmehl K., Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry. Transl. by C.R. Lindley. Third, completely rev. ed. Weinheim: VCH, 1997. 464 p.
  58. Lobo W.E. Acetylene costs today // Chem. Eng. Progr. 1961. V. 57. № 11. P. 35–42.
  59. Čagaš F., Štaud M., Lazarev A. AC arc cuts acetylene costs. Hydrocarbon Process // Petrol. Refiner. 1962. V. 41. № 3. P. 161–164.
  60. Schultze R.A. Du Pont arc acetylene process // Chem. Ind. 1968. № 45. P. 1539–1540.
  61. Venugopalan M., Roychowdhury U.K., Chan K., Pool M.L. Plasma chemistry of fossil fuels. In: Plasma Chemistry II. Topics in Current Chemistry. V. 90. Berlin, Heidelberg: Springer, 1980. P. 1–57. <https://doi.org/10.1007/BFb0048493>
  62. Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах. Отв. ред. Н.С. Печуро. М.: Наука, 1966. 199 с [Organic reactions in electrical discharges. Ed. N.S. Pechuro. Boston: Springer, 1968. IX. 135 p.]
  63. Еремин Е.Н., Кобозев Н.И., Людковская Б.Г. Превращение метана в ацетилен в высоковольтной дуге // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 10. С. 2315–2323.
  64. Еремин Е.Н. К вопросу о кинетике электрокрекинга метана // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32. № 11. С. 2543–2549.
  65. Сидоров В.И., Ильин Д.Т., Полак Л.С. Получение ацетилена из углеводородов с применением электрической дуги (одноступенчатый процесс) // Хим. пром. 1968. Т. 44. № 4. С. 276–280.
  66. Сидоров В.И., Ильин Д.Т., Полак Л.С. Получение ацетилена из углеводородов с применением электрической дуги // Хим. пром. 1968. Т. 44. № 5. С. 321–331.
  67. Еремин Е.Н. Элементы газовой электрохимии. 2-е издание. М.: Изд-во МГУ. 1968. 212 с.
  68. Kroepelin H., Kadelbach H., Kopsch H., Winter E. Über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch kleine Lichtbögen // Chem. Ing. Tech. 1956. V. 28. № 11. P. 703–706. <https://doi.org/10.1002/cite.330410416>
  69. Gladisch H. Acetylen-Herstellung im elektrischen Lichtbogen // Chem. Ing. Tech. 1969. V. 41. № 4. P. 204–208. <https://doi.org/10.1002/cite.330410416>
  70. Gehrman K., Schmidt H. Pyrolysis of hydrocarbons using a hydrogen plasma // 8 World Petroleum Congress. Moscow. USSR. 1971. V. 4. P. 379–388.
  71. Даутов Г.Ю., Тимошевский А.Н., Урюков Б.А., Дюжев Г.А., Аньшаков А.С., Урбах Э.К., Сабуров В.П., Елепов Б.С., Засыпкин И.М. Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии: Проблемы и перспективы. Новосибирск: Наука, 2004. 464 с.
  72. Ильин Д.Т., Еремин Е.Н. Пиролиз паров бензина до ацетилена и олефинов в паро-водяной плазме // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 7. С. 1560–1562.
  73. Ильин Д.Т., Еремин Е.Н. Пиролиз паров бензина до ацетилена в водородной плазме // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. № 10. С. 2222–2224.
  74. Ильин Д.Т., Еремин Е.Н. Пиролиз паров индивидуальных углеводородов и бензина смешением их с потоком водородной плазмы, получаемой в электрической дуге // Журн. приклад. химии. 1965. Т. 38. № 12. С. 2786–2796.
  75. Вурзель Ф.Б., Полак Л.С. Получение ацетилена и олефинов из некоторых углеводородов и бензина прямой гонки в плазменной струе. В кн. «Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме». Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1965. С. 100–117.
  76. Полак Л.С., Эндюськин П.Н., Углев В.Н., Володин Н.Л. Получение ацетилена и олефинов путем пиролиза нефти в плазменной струе водорода // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 2. С. 184–185.
  77. Володин Н.Л., Вурзель Ф.Б., Дятлов В.Т., Полак Л.С., Эндюськин П.Н. Плазмохимический пиролиз газойля // Химия высоких энергий. 1971. Т. 5. № 3. С. 280–282.
  78. Валибеков Ю.В., Гутман Б.Е., Полак Л.С. Плазмохимический пиролиз газоконденсата месторождения Андыген (Таджикская ССР) // Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. № 1. С. 60–62.
  79. Валибеков Ю.В., Вурзель Ф.Б., Гутман Б.Е., Полак Л.С. Влияние времени контакта на процесс плазмохимического пиролиза газоконденсата // Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. № 3. С. 211–214.
  80. Козлов Г.И., Худяков Г.Н., Кобзев Ю.Н. Исследование образования ацетилена из метана в плазменной струе водорода при атмосферном и повышенном давлении // Нефтехимия. 1967. Т. 7. № 2. С. 224–231 [Kozlov G.I., Khudyakov G.N., Kobzev Yu.N. Investigations of acetylene formation from methane in a plasma jet of hydrogen at atmospheric or increased pressures // Petrol. Chemistry. V. 7. 1967. V. 7. № 1. P. 83–94. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(67\)90014-7](https://doi.org/10.1016/0031-6458(67)90014-7)].
  81. Кобзев Ю.Н., Козлов Г.И., Худяков Г.Н. Образование ацетилена и его гомологов в плазменной струе природного газа // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 6. С. 519–521.
  82. Сурис А.Л., Шорин С.Н. Термодинамический анализ процесса получения ацетилена из углеводородов в

- плазмохимическом реакторе // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 2. С. 99–104.
83. *Сурис А.Л., Шорин С.Н.* Получение ацетилена из различных углеводородных газов в плазмохимическом реакторе // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 2. С. 105–110.
84. *Гершуни С.Ш., Сурис А.Л., Шорин С.Н., Алексеев Н.В.* Исследование плазмохимического процесса получения ацетилена из природного газа с закалкой тяжелыми углеводородами // Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. № 1. С. 63–69.
85. *Володин Н.Л., Вурзель Ф.Б., Полак Л.С., Шмыков Ю.И., Эндюськин П.Н.* Получение ацетилена и хлористого водорода путем пиролиза хлоруглеводородов в плазменной струе // Химия высоких энергий. 1971. Т. 5. № 4. С. 302–307.
86. *Валибеков Ю.В., Володин Н.Л., Вурзель Ф.Б., Гутман Б.Е., Полак Л.С., Эндюськин П.Н., Эпштейн И.Л.* Макрокинетика плазмохимического пиролиза углеводородов и хлоруглеводородов // Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. № 1. С. 55–62.
87. *Федосеева Т.В., Черняк Н.Я., Гуляев Г.В., Полак Л.С.* Начальная стадия высокотемпературного пиролиза метана // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 3. С. 268–272.
88. *Merkulov A.A., Ovsyannikov A.A., Polak L.S., Popov V.T., Pustilnikov V.Yu.* Initial stages of soot formation in thermal pyrolysis of acetylene. I. Mechanism for homogeneous pyrolysis of acetylene // Plasma Chem. Plasma Process. 1989. V. 9. № 1. P. 95–104. <https://doi.org/10.1007/BF01015828>
89. *Merkulov A.A., Ovsyannikov A.A., Polak L.S., Popov V.T., Pustilnikov V.Yu.* Initial stages of soot formation in thermal pyrolysis of acetylene. II. A Model for the incipience and growth of soot particles // Plasma Chem. Plasma Process. 1989. V. 9. № 1. P. 105–120. <https://doi.org/10.1007/BF01015829>
90. *Epstein I.L., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V., Bilera I.V.* A 0D kinetic model for the microwave discharge in liquid *n*-heptane including carbonaceous particles production // J. Phys. D Appl. Phys. 2018. V. 51. № 21. I. 214007. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aabe47>
91. *Anderson R.P., Fincke J.R., Taylor C.E.* Conversion of natural gas to liquids via acetylene as an intermediate // Fuel. 2002. V. 81. № 7. P. 909–925. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00188-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00188-0)
92. *Li T., Rehmet C., Cheng Y., Jin Y., Cheng Y.* Experimental comparison of methane pyrolysis in thermal plasma // Plasma Chem. Plasma Process. 2017. V. 37. № 4. P. 1033–1049. <https://doi.org/10.1007/s11090-017-9806-x>
93. *de la Fuente J.F., Kiss A.A., Radoiud M.T., Stefanidis G.F.* Microwave plasma emerging technologies for chemical processes // J Chem. Technol. Biotechnol. 2017. V. 92. № 10. P. 2495–2505. <https://doi.org/10.1002/jctb.5205>
94. *Scapinello M., Delikonstantis E., Stefanidis G.D.* The panorama of plasma-assisted non-oxidative methane reforming // Chem. Eng. Process: Process Intensif. 2017. V. 117. P. 120–140. <https://doi.org/10.1016/j.csep.2017.03.024>
95. *Tiwari S., Caiola A., Bai X., Lalsare A., Hu J.* Microwave plasma-enhanced and microwave heated chemical reactions // Plasma Chem. Plasma Process. 2020. V. 40. № 1. P. 1–23. <https://doi.org/10.1007/s11090-019-10040-7>
96. *Пушкарев А.И., Zhu A.-M., Li X.-S., Сазонов Р.В.* Конверсия метана в низкотемпературной плазме // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 3. С. 202–208 [*Pushkarev A.I., Zhu A.-M., Li X.-S., Sazonov R.V.* Methane conversion in low-temperature plasma // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. № 3. P. 156–162. <https://doi.org/10.1134/S0018143909030023>].
97. *Brachold H., Peuckert C., Regner H.* Lichtbogen-Plasma-Reaktor für die Herstellung von Acetylen aus Kohle // Chem. Ing. Tech. 1993. V. 65. № 3. S. 293–297. <https://doi.org/10.1002/cite330650308>
98. *Bao W.R., Chang L.P., Lu Y.K.* Study on main factors influencing acetylene formation during coal pyrolysis in arc plasma. Process Safety and Env. Protect. 2006. V. 84. № 3. P. 222–226.
99. *Schobert H.* Production of acetylene and acetylene-based chemicals from coal // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 3. P. 1743–1760.
100. *Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К., Николаев И.И., Русанов В.Д., Федотов Н.Г.* Пиролиз метана, стимулированный добавкой атомарного водорода. I. Экспериментальное исследование // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 3. С. 222–226 [*Baranov I.E., Demkin S.A., Zhivotov V.K., Nikolaev I.I., Rusanov V.D., Fedotov N.G.* Methane pyrolysis stimulated by admixture of atomic hydrogen: 1. An Experimental Study. High Energy Chem. 2004. V. 38. № 3. P. 191–195. <https://doi.org/10.1023/B:HI-EC.0000027658.35248.46>].
101. *Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К., Николаев И.И., Русанов В.Д., Федотов Н.Г.* Пиролиз метана, стимулированный добавкой водородных радикалов. II. Анализ механизма и расчет кинетики // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 4. С. 312–

- 316 [Baranov I.E., Demkin S.A., Zhiotov V.K., Nikolaev I.I., Rusanov V.D., Fedotov N.G. Methane pyrolysis stimulated by admixture of atomic hydrogen: 2. Mechanism analysis and kinetics calculation // High Energy Chem. 2005. V. 39. № 4. P. 268–272. <https://doi.org/10.1007/s10733-005-0053-y>].
102. Xu X.-X., Yang Y.-J., Sun J.-Y., Zhang J.-S. MW-DC Hybrid Plasma Conversion of Natural Gas to Acetylene // Acta Chim Sinica. 2005. V. 63. № 7. P. 625–630.
103. Kang H., Lee D.H., Kim K., Jo S., Pyun S., Song Y., Yu S. Methane to acetylene conversion by employing cost-effective low-temperature arc // Fuel Process Technol. 2016. V. 148. P. 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.028>
104. Dinh D.K., Lee D.H., Song Y.-H., Jo S., Kim K.-T., Iqbal M., Kang H. Efficient methane-to-acetylene conversion using low-current arcs // RCS Adv. 2019. V. 9. № 56. P. 32403–32413. <https://doi.org/10.1039/c9ra05964d>
105. Zhang M., Ma J., Su B., Wen G., Yang Q., Ren Q. Pyrolysis of polyolefins using rotating arc plasma technology for production of acetylene // Energies. 2017. V. 10. № 4. P. 513. <https://doi.org/10.3390/en10040513>
106. Vogulkin V.E., Gorbunov A.V., Mosse A.L., Galinovskiy A.A. Synthesis of acetylene from propane-butane in the dc plasma reactor with downed jet quenching of pyrogas // High Temp. Mat. Proc.: An Int. Quart. High-Tech. Plasma Proc. 2005. V. 9. № 3. P. 463–471. <https://doi.org/10.1615/HighTempMatProc.v9.i3.120>
107. Моссэ А.Л., Горбунов А.В., Галиновский А.А., Савчин В.В., Ложечник А.В. Получение технического водорода и ацетилена из пропан-бутана и жидких углеводородов в электродуговом плазменном реакторе // Инж.-физ. журн. 2008. Т. 81. № 4. С. 630–636 [Mossé A.L., Gorbunov A.V., Galinovskii A.A., Savchin V.V., Lozhechnik A.V. Production of commercial hydrogen and acetylene from propane-butane and liquid hydrocarbons in an electric-arc plasma reactor // J. Eng. Phys. Thermophys. 2008. V. 81. № 4. P. 652–658. <https://doi.org/10.1007/s10891-008-0083-7>].
108. Yan B., Xu P., Li X., Guo C. Y., Jin Y., Cheng Y. Experimental study of liquid hydrocarbons pyrolysis to acetylene in H<sub>2</sub>/Ar plasma // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. № 6. P. 1203–1214. <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9400-1>
109. Plotczyk W.W. Effect of quenching temperature of the reaction on the synthesis of acetylene from methane in hydrogen plasma jet. In: Boulos M.I., Mouz R.J., editors. Proceedings of the Sixth International Symposium on Plasma Chemistry, Montreal, 1983. P. 300–305.
110. Plotczyk W.W. Thermodynamic models of acetylene synthesis in an argon plasma jet. In: Timmermans C.J., editor. // Proceedings of the Seventh International Symposium on Plasma Chemistry, Eindhoven, 1985. P. 280–285.
111. Tao X.M., Dai W., Chen Q., Yin Y.X., Dai X.Y. Laboratory test for conversion of natural gas to acetylene plasma jet // Nat. Gas Ind. 2006. V. 26. № 4. P. 131–134.
112. Bao W.R., Tian Y.L., Li F., Lv Y.K., Xie K.C. Methane pyrolysis to acetylene under arc plasma // J. Chem. Ind. Eng. 2008. V. 59. № 2. P. 472–477.
113. Ma J., Su B., Wen G., Ren Q., Yang Y., Yang Q., Xing H. Kinetic modeling and experimental validation of the pyrolysis of propane in hydrogen plasma // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. № 48. P. 22689–22697. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.044>
114. Ma J., Zhang M., Wu J., Yang Q., Wen G., Su B., Ren Q. Hydropyrolysis of *n*-hexane and toluene to acetylene in rotating-arc plasma // Energies. 2017. V. 10. № 7. P. 899. <https://doi.org/10.3390/en10070899>
115. Fridman A.A., Babaritskiy A.I., Givotov V.K., Dyomkin S.A., Nester S.A., Rusanov V.D. Methane conversion in acetylene in the nonequilibrium MCW-discharge. In: Ehlmann U., Lergon H.G., Wiesemann K., Editors. Proceedings of the Tenth International Symposium on Plasma Chemistry, Bochum, 1991.
116. Babaritskiy A.I., Diomkin S.A., Givotov V.K., Makarenko V.G., Nester S.A., Rusanov V.D., Fridman A. Non-equilibrium approach to methane conversion into acetylene in microwave discharge. Moscow, Kurchatov Institute of Atomic Energy. 1991. V. 5350/12.

## ДОСТИЖЕНИЯ В ХИМИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА АДАМАНТАНА (ОБЗОР)

© 2022 г. Н. И. Баранов<sup>1,\*</sup>, Е. И. Багрий<sup>2,\*\*</sup>, Р. Е. Сафир<sup>1</sup>, А. Г. Чередниченко<sup>1</sup>,  
К. В. Боженко<sup>1</sup>, А. Л. Максимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Российский университет дружбы народов, г. Москва, 117198 Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 11991 Россия

\*E-mail: 1042182094@rudn.ru

\*\*E-mail: bagrii@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15 мая 2021 г.

После обработки 22 ноября 2021 г.

Принята к публикации 29 января 2022 г.

В обзоре рассмотрены и проанализированы вопросы синтеза непредельных производных адамантана, разработка новых методов их получения и реакции полимеризации. Проведена оценка возможности использования квантово-химических расчетов для изучения электронной структуры и выяснения механизмов химических и каталитических превращений производных адамантана.

**Ключевые слова:** ненасыщенные адамантаны, реакционная способность адамантанов, полимеризация адамантанов, квантово-химические расчеты

**DOI:** 10.31857/S0028242122020022, **EDN:** ERAWFR

В химии адамантана его соединения, содержащие двойные связи, представляют одно из наиболее важных и перспективных направлений исследования. Вследствие их высокой реакционной способности эти соединения могут быть широко использованы в качестве исходных веществ для синтеза различных функциональных производных адамантанов, мономеров, термостабильных и энергоёмких топлив и масел, биологически активных соединений, лекарственных препаратов, а также для получения высших объёмных полимеров алмазоподобного строения – диамондоидов.

Со времени выхода в свет монографии [1], в которой непредельным соединениям ряда адамантана посвящена отдельная глава, исследователями во всем мире получен обширный теоретический и экспериментальный материал в этой области. Обобщение и систематизация полученных результатов представляются весьма актуальными, в особенности в связи с успешным развитием и применением в науке и практике новых материалов на основе природных и синтетических наноалмазов.

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

Непредельные производные адамантана можно разделить на три основных группы: а) дегидроадамантаны; б) соединения, содержащие экзоциклическую двойную связь; в) соединения с кратной связью в боковой цепи.

1,2-Дегидроадамантан (адамантен) в свободном состоянии не встречается и может быть обнаружен только в качестве интермедиата [2, 3] (рис. 1).

Среди устойчивых дегидроадамантанов наибольшее внимание исследователей привлекает 1,3-дегидроадамантан (1,3-ДГА), легко получаемый из 1,3-дизамещенных галоидоадамантанов. Вместе с тем попытки разработать эффективный каталитический метод их синтеза путем дегидри-

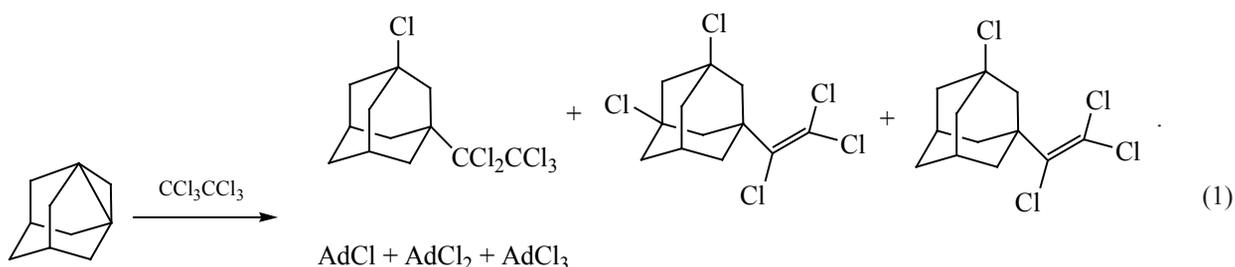


Рис. 1. Строение 1,2-дегидроадамантана (адамантена).

рования самого адамантана не привели к заметному успеху, хотя при дегидрировании адамантана и алкилаадамантанов под действием лазерного облучения было обнаружено образование небольших количеств дегидроадамантанов [4]. Аналогичный результат был получен в ходе окислительного дегидрирования адамантана в присутствии иода и других окислителей [5, 6]. В то же время активно проводились исследования по применению 1,3-ДГА в

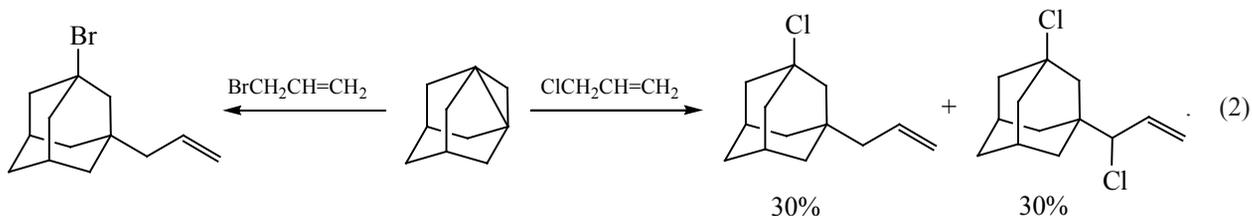
органическом синтезе [7]. Раскрытие внутривалентной напряженной связи под действием реагентов различной природы приводит к образованию в одну стадию 1,3-дизамещенных производных адамантана с практически количественным выходом продуктов реакции [7].

Так, например, взаимодействие 1,3-ДГА с гексахлорэтаном приводит к следующей трудноразделимой смеси продуктов (реакция (1)) [8, 9]:



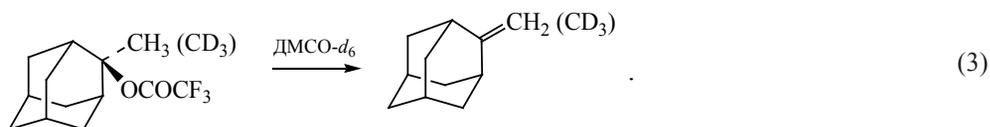
При взаимодействии 1,3-ДГА с хлористым и бромистым аллилами образуются продукты, содержащие двойную связь. При этом взаимодействие с бромистым аллилом явля-

ется селективным с разрывом связи C–Br; в случае же использования хлорпроизводного соотношение продуктов составляло 1:1 (реакция (2)) [8]:



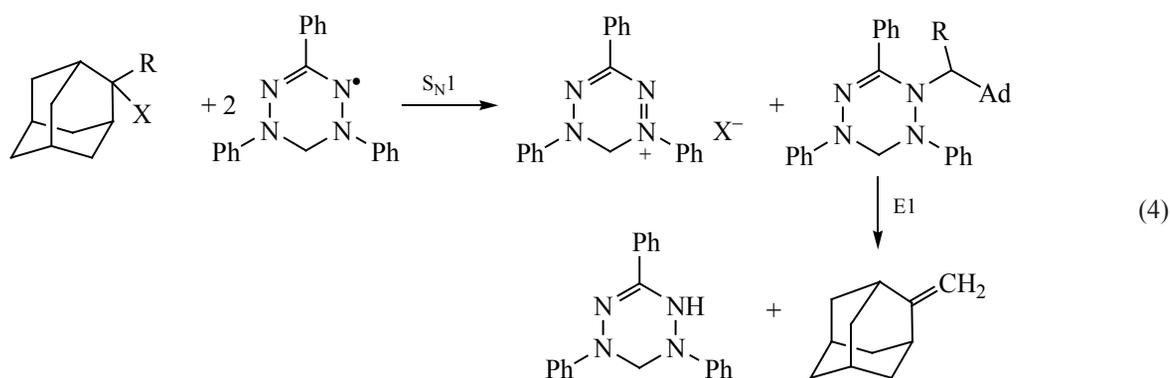
Значительно больше работ выполнено по синтезу неопределенных производных адамантана с экзотической двойной связью, например 2-мети-

ленаадамантана. Так, в дейтерированном аналоге диметилсульфоксида ДМСО- $d_6$  при легком нагревании протекает следующая реакция (реакция (3)) [10]:



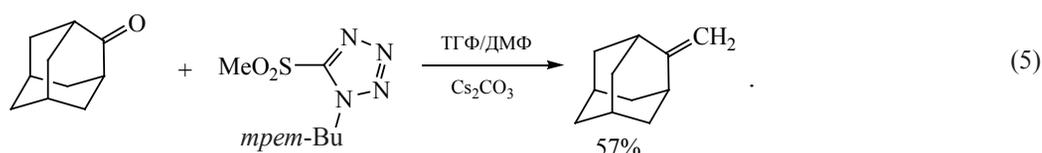
Гетеролиз 2-метил-2-хлораадамантана и 2-бром-2-метилаадамантана в сульфолане в присутствии 1,3,5-трифенилвердазила приводит к образованию соли вердазилия и продукта

алкилирования, который разлагается до 2-метиленаадамантана. При проведении реакции в среде бутанола олефин не образуется (реакция (4)) [11]:



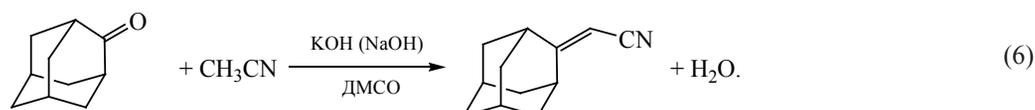
Производные 2-метиленадмантана могут быть получены из 2-адамantanона. Так, например, метиленадмантан может быть получен непосредственно из адамantanона с выходом 57% при его взаимодействии с сульфеном [12] (реакция (5)):

реакции (5)):



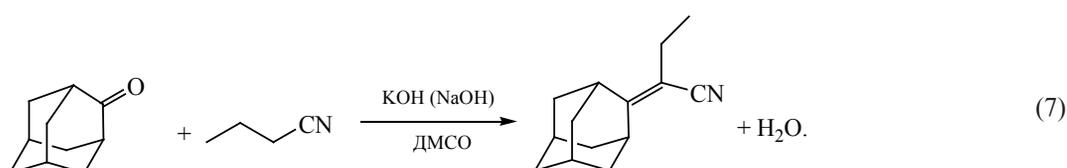
Одним из методов получения азотсодержащих производных адамantanона с экзоциклической двойной связью является конденсация адамantanона с ацетонитрилом в присутствии мелко раздробленного KOH и 18-краун-6 как катализатора [13]. Данный метод отличается высокой стоимостью и труднодоступностью реагентов. Возможна замена 18-краун-6 на диметилсульфоксид, при этом выход

продукта близок к количественному. Проведение гетерофазной реакции в отсутствие ДМСО уменьшает выход продукта до 70%. Замена на более доступный гидроксид натрия также позволяет получить продукт с количественным выходом, однако при этом необходим ДМСО в качестве соразтворителя (в его отсутствие выход падает до 30–40%) (реакция (6)).



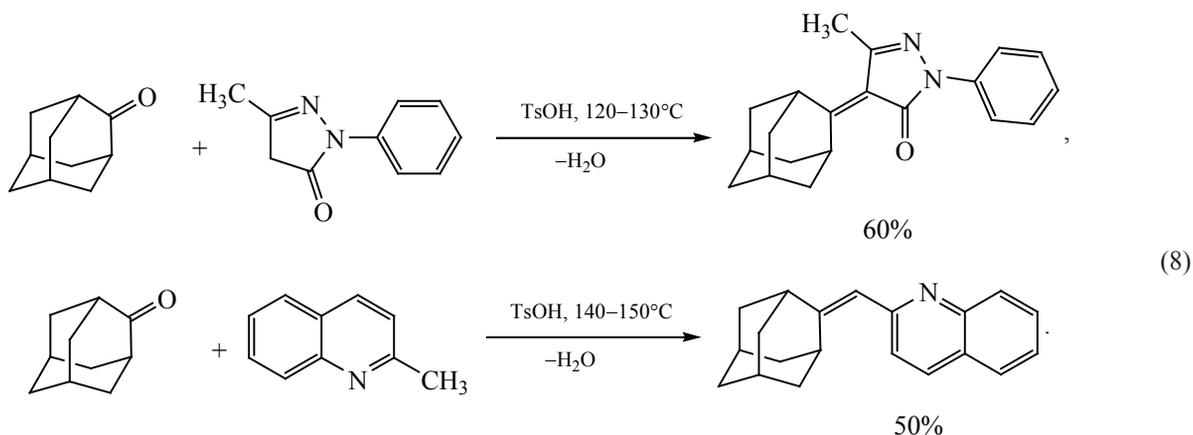
По аналогичной методике был осуществлен синтез 2-(2-адамантилиден)-

бутиронитрила из адамantanона с выходом 65% (реакция (7)) [13]:



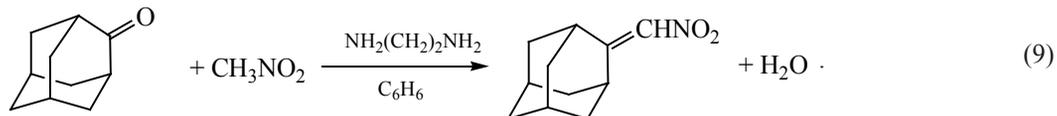
Помимо нитрилов, конденсацией с адамантаном удается синтезировать соединения с подвижными протонами около атома углерода, используя в качестве катализатора толуолсульфокислоту (реакция (8)). При температуре выше 120°C при прове-

дении реакции конденсации адамантанона с 3-метил-N-фенилпиразолидин-5-оном в отсутствие катализатора продукт образуется с выходом 90%. Восстановлением данных продуктов можно получить соответствующие амины [13].



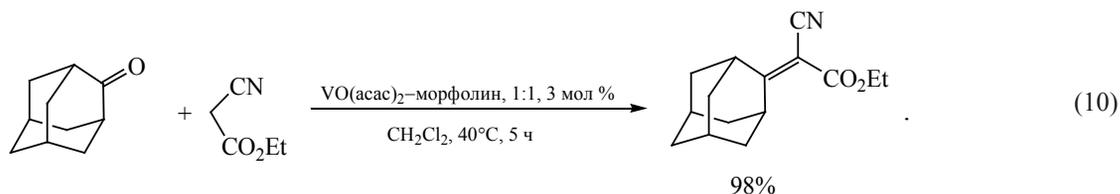
В работе [14] описано получение адамантилнитрометилена с достаточно высоким выходом в 90% из адамантанона и нитромета-

на в присутствии этилендиамина с использованием бензола в качестве растворителя (реакция (9)):



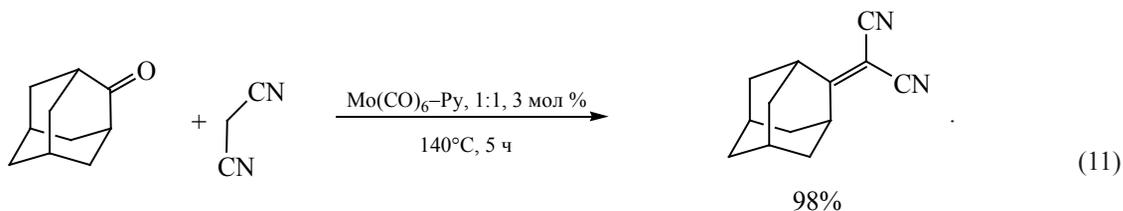
2-Адамантилиденэтилцианоацетат с количественным выходом можно получить путем взаи-

модействия адамантанона с этилцианоацетатом с катализатором VO(асас)<sub>2</sub> (реакция (10)) [15]:

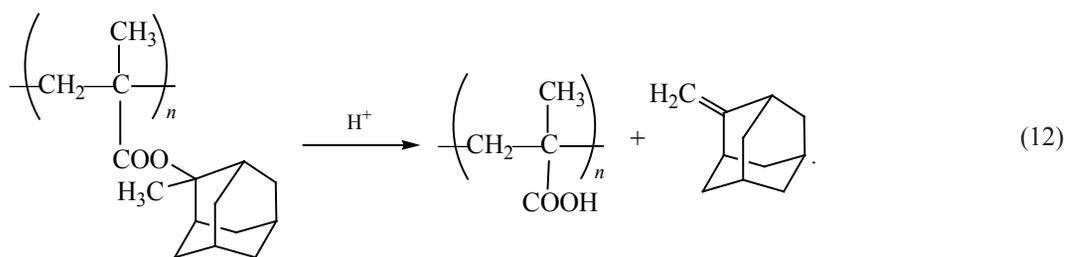


Также проведена аналогичная реакция с малонитрилом при использовании в каче-

стве каталитической системы Mo(CO)<sub>6</sub>-Py [15] (реакция (11)).

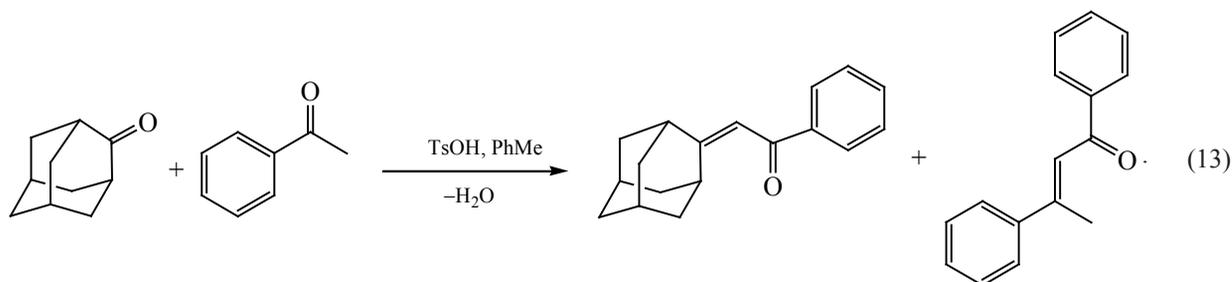


В результате кислотного гидролиза поли-2-метил-2-адамантиловый эфир разлагается с образованием 2-метиленадамантана (реакция (12)): [16]



Изучена реакция адамантанона с ацетофеноном в растворе толуола при кислотном катализе и мольном соотношении адамантанона к ацетофенону 1:1 при температуре 110°C. Продолжительность реакции составила 16–18 ч. В ходе реакции выделяется

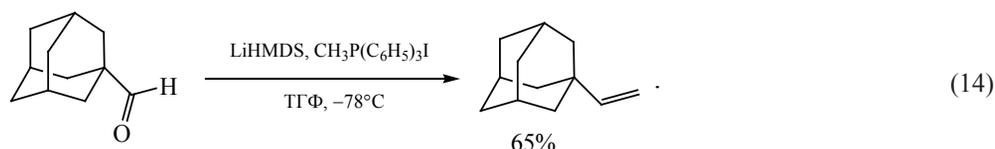
эквимолярное количество воды. Выход 2-адамантилиденацетофенона составил 45%. Катализ гидроксидом калия приводит к таким же продуктам реакции [17], и выход конечного продукта не превышает 50% (реакция (13)):



В ходе анализа литературных данных было отмечено, что большое внимание исследователей, занимающихся химией адамантана, уделяется вопросам синтеза производных, содержащих двойную связь в боковой цепи. Среди углеводородов этого типа особый интерес представляют виниладамантаны [18]. За последние 15 лет было разработано

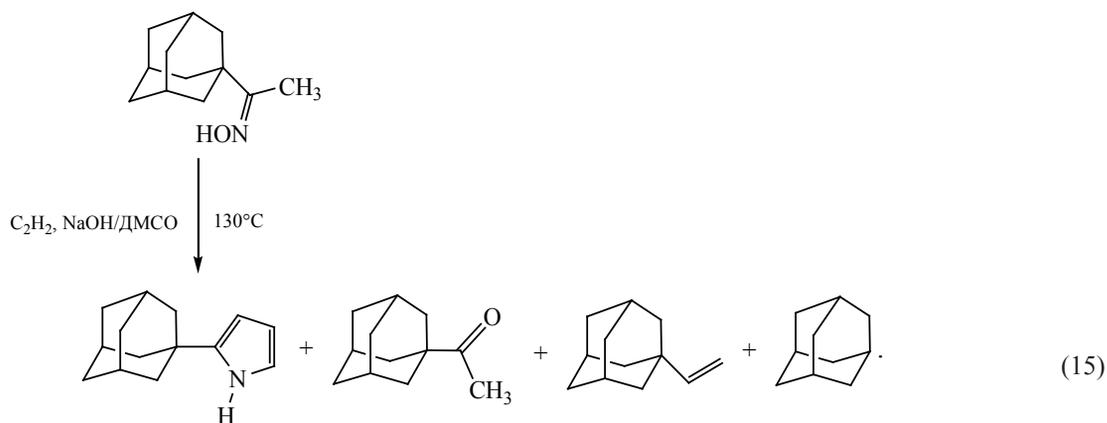
несколько методов получения 1-виниладамантана и его производных.

Так, например, виниладамантан может быть синтезирован с выходом 65% из адамантан-1-карбальдегида в среде тетрагидрофурана путем взаимодействия со смесью иодида метилтрифенилфосфония и бис(триметилсилил)амида лития LiHMDS (реакция (14)) [19]:



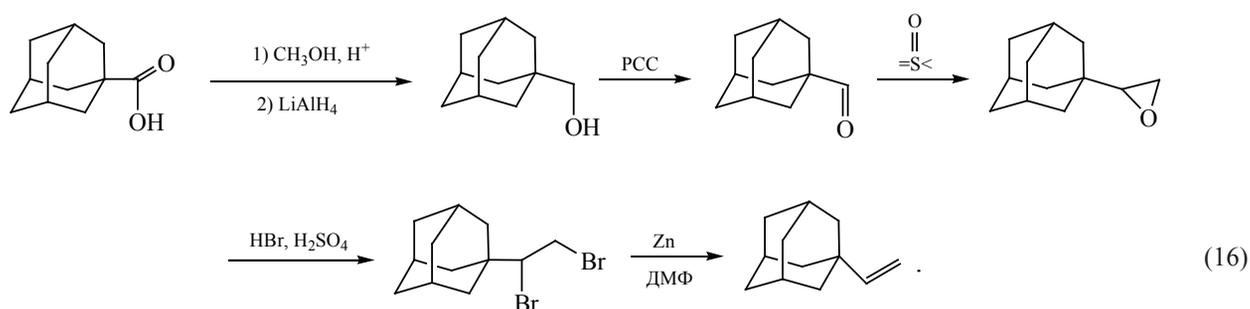
Целевой продукт может быть также получен в среде NaOH/диметилсульфоксид (ДМСО) из оксима 1-ацетиладамантана при добавлении к нему ацетилена. Реакцию проводили в течение 4 ч при давлении 0.1 МПа и температуре реакционной сме-

си 130°C (реакция 15) [20]. В ходе анализа среди продуктов реакции были обнаружены виниладамантан, 1-ацетиладамантан, адамантан и 2-(1-адамантил)пиррол в соотношении 3:7:1:6 (газо-жидкостная хроматография):



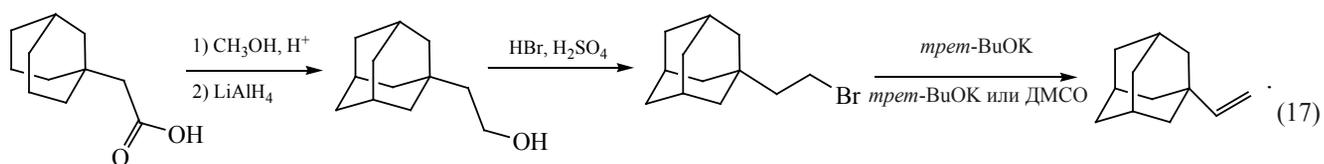
Виниладамтан также может быть боновой или адамантилуксусной кислоты [21] получен в несколько стадий из адамантанкар-

(реакция (16)).



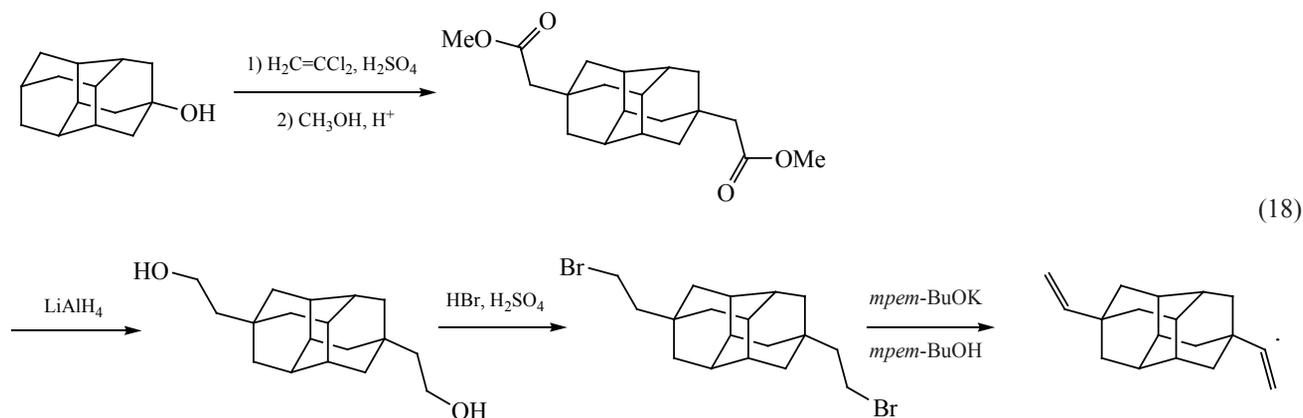
Согласно первой методике, получение целевого продукта проводят восстановлением карбоновой кислоты до соответствующего спирта, который затем превращается в альдегид. Из альдегида, в свою очередь, получают оксиран, из которого в условиях избытка  $\text{HBr}$  образуется дибромид. Дебромированием последнего порошком  $\text{Zn}$  в диметилформамиде ( $\text{DMF}$ ) получают 1-виниладамтан с выходом 54 % (относительно карбоновой кислоты). Недостатком метода являются нестабильность альдегида, а также необходимость проведения последней реакции при повышенной температуре [21].

Согласно второй методике, адамантилуксусную кислоту восстанавливают до спирта, взаимодействие которого с 45%  $\text{HBr}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в качестве катализатора приводит к образованию соответствующего бромида. На всех указанных выше стадиях продукты образуются почти с количественными выходами. Целевой продукт получают дегидробромированием калиевого алкоголята *трет*-бутилового спирта в  $\text{DMSO}$  или же *трет*-бутиловым спиртом с выходом соответственно 90% [21] (реакция (17)).



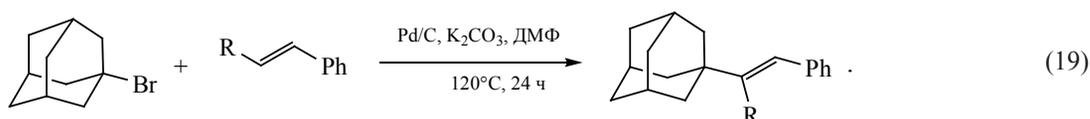
Аналогичным образом можно получать адамантаны с двумя винильными заместителями, которые могут

использоваться в качестве нанопроволок для связывания контактных поверхностей полупроводников (18).



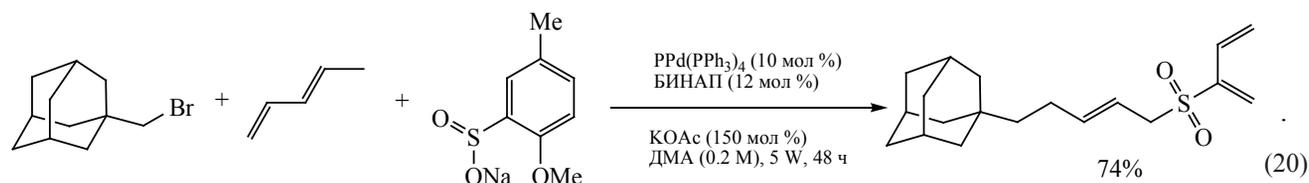
Для этих целей, например, применялся диметилэфир 4,9-адамантандиуксусной кислоты, образующийся при взаимодействии 4,9-дигидроксиадамантана с  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  в сернокислой среде. Эфир восстанавливают до соответствующего спирта и подвергают последовательному гидробромированию и дегидробромированию, что позволяет получить 4,9-дивиниладамантан с выходом 73%

[21]. При использовании палладия в качестве катализатора взаимодействие 1-бромадамантана со стиrolами сопровождается образованием с хорошими выходами непредельных продуктов присоединения [22]. В этой реакции были изучены многие реагенты – олефины, производные бензола, гетероциклопентадиены и другие (схема (19)):



Используя катализаторы на основе палладия [23] и трифенилфосфины, было проведено алкилирование 1-бромметиладамантана по Хеку (1,3-пентадиеном при использовании тетра-

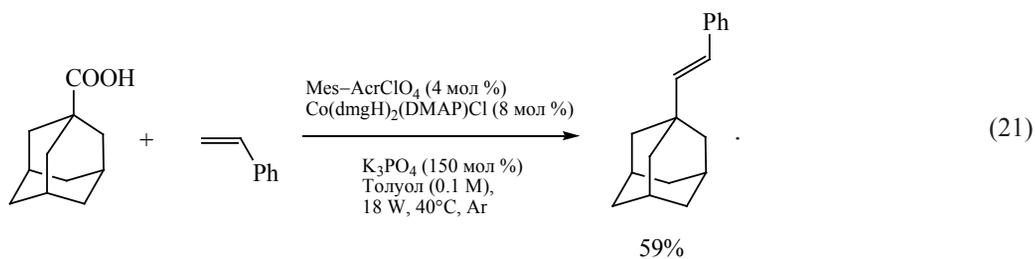
кис(трифенилфосфин)палладия в качестве катализатора) с образованием ((E)-5-((2-метокси-5-метилфенил)сульфонил)пент-3-ен-1-ил)адамантана (реакция (20)):



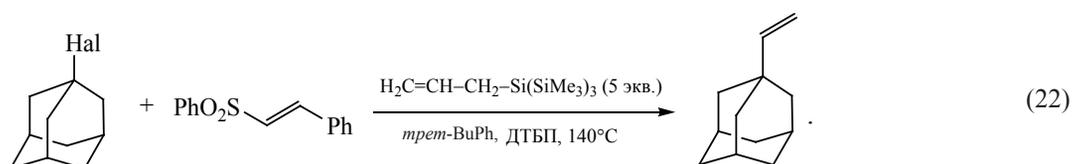
К аналогичным продуктам также приводит взаимодействие со стиrolами в присутствии других, например, кобальтовых катализаторов. В этом качестве можно использовать  $\text{CoCl}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  в эфире [24]. Выход конечного продукта из 1-бро-

мадамантана при температуре  $20^\circ\text{C}$  составляет 87%, а из 1-хлорадамантана при  $35^\circ\text{C}$  – 90%.

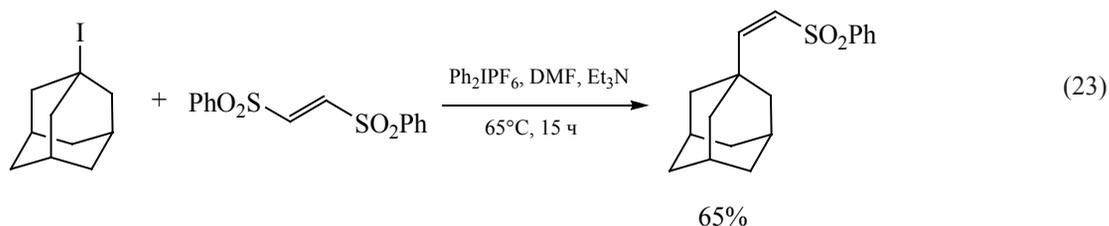
В реакцию Хека также могут вступать и карбоновые кислоты. Таким образом получают 1,2-дизамещенные алкены [25]. В качестве продукта образуется 1-стириладамантан с выходом 59% (реакция (21)):



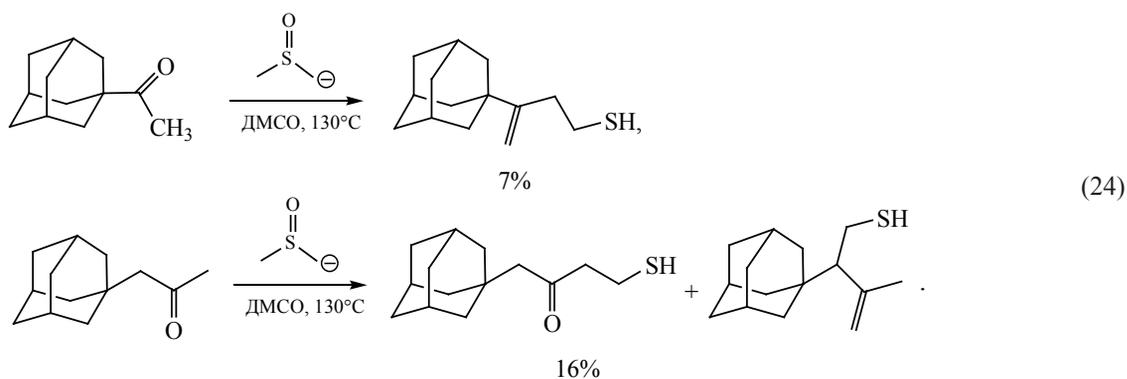
При взаимодействии бром- или иодадамантиана [26] (реакция (22)) с винилсульфоном также образуется этот продукт



Алкенилирование (или винилирование) галогенпроизводных адамантана с винилдисульфонидами также, как и в случае моносульфонов [26], позволяет получить продукт – 1-(2-фенилсульфонил)винил адамантан с высоким выходом [27] (реакция (23)):



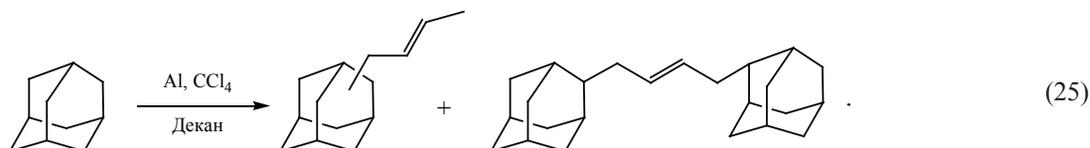
Ненасыщенные тиолы адамантана могут быть получены при взаимодействии кетонов с диметил-натрием [28] (натриевая соль ДМСО) в растворе ДМСО при температуре 125–130°C. Выходы продуктов небольшие из-за влияния стерического фактора (реакция (24)):



Диэтил-1-(1-адамантил)-2-бромэтилиденмалонат и диэтил-1-(1-адамантилметил)-2-бромэтилиденмалонат получены с выходами в 82% и 66% соответственно из бромкетонов при алкилировании по Коупу в присутствии ацетата аммония и каталитического количества уксусной кислоты [29].

Из работы [30] следует, что непредельные производные адамантана образуются при алкилирова-

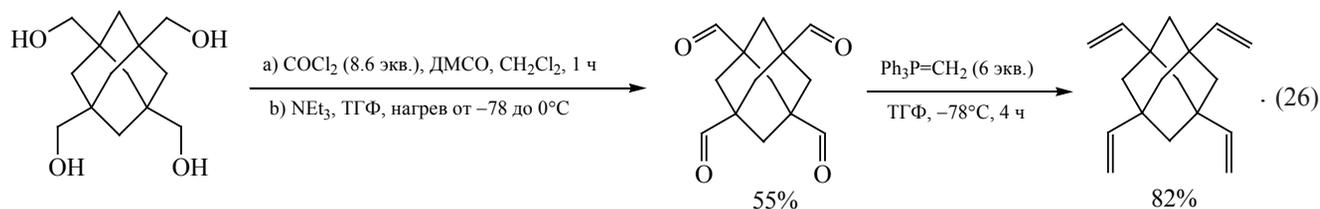
нии адамантана не только олефинами, но и парафиновыми углеводородами. В качестве катализатора, например, может быть использован комплекс алюминия с  $\text{CCl}_4$ . При таком подходе алкилирование адамантана деканом сопровождается образованием непредельных продуктов: 2-(2-бутен)-адамантана с выходом 8% и 3-(2-бутен)-адамантана – с 5.4%, 1,4-ди-(адамантил)-бутена-2 – с 12% (реакция (25)):



В случае использования изооктана или этилена об образовании алкенов не сообщается (были обнаружены только алканы и хлорпроизводные).

В работе [31] описан метод получения 1,3,5,7-тетраэтиниладамантана с выходом 82%. Особенность

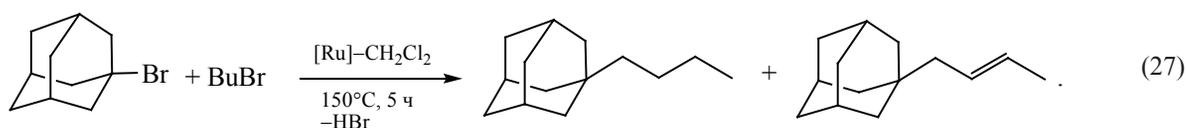
этого соединения в том, что структурные звенья в кристаллической форме обладают симметрией  $C_2$ . Все четыре винильных группы находятся в заслонной конформации, т.е. значение одного из торсионных углов  $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$  близко к нулю (схема (26)):



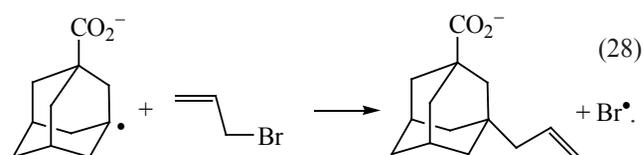
Как следствие, длина связи  $\text{C}-\text{C}$  в ядре адамантана укорачивается по сравнению с незамещенным тетраэдрическим адамантаном (1.531 и 1.541 Å соответственно) [31].

1-Бромадамантан при алкилировании алкилга-

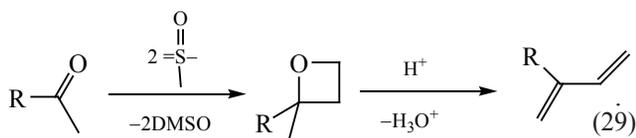
логенидами (например, *n*-бутилбромидом) образует, наряду с 1-*n*-бутиладамантаном, 1-бут-2-ениладамантан (выход 25%). При этом соотношение продуктов составляет 3:1 соответственно (реакция (27)) [32]:



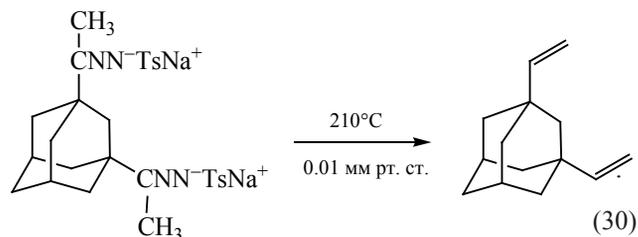
При взаимодействии анион-радикала 3-карбоксилато-1-адамантила с аллилбромидом возможно образование соответствующего непредельного производного [33]. Однако, реакция протекает достаточно медленно (реакция (28)):



Известен способ получения 1,3-диеновых производных (моно- и дизамещенных) адамантанов из соответствующих оксетанов, получаемых из кетонов, при избытке метида диметилсульфония [34]. В качестве исходных соединений были использованы соответствующие производные адамантана, диамантана, триамантана, тетрамантана и даже пентамантана. Выходы соответствующих диенов составили от 68 до 98% (реакция (29), где R = адамантил-, диамантанил-, триамантанил-, тетрамантанил- и пентамантанил-):

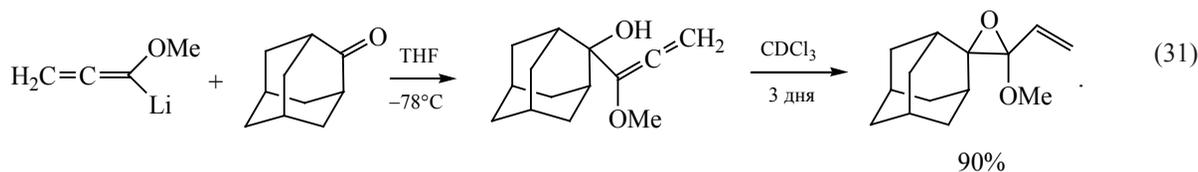


1,3-Дивиниладамантан можно получить в результате пиролиза натриевой соли 1,3-диацетиладамантан дитозилгидразона с выходом 42% [35] (реакция (30)):

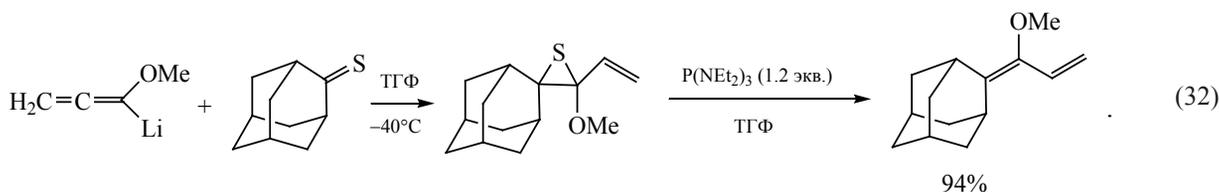


Следует отметить большие затруднения при получении диеновых производных с непредельными заместителями у одного атома углерода, например, 2,2-дивиниладамантана. Данные синтезы, как правило, являются многостадийными и сопровождаются небольшими выходами целевых продуктов [36].

Взаимодействием адамантанона с метоксиалленом можно синтезировать непредельный продукт с выходом 95%. Реакцию проводят в тетрагидрофуране при  $-78^{\circ}\text{C}$ . Полученный интермедиат может циклизоваться даже в дейтерированном растворе ацетона [37] (реакция (31)):

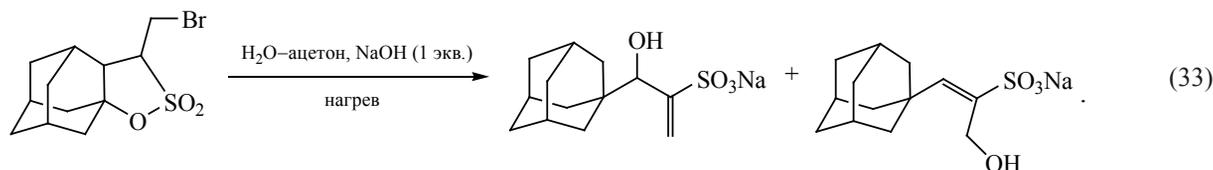


Из тиокетона можно получить метоксизамещенное непредельное производное [37] (реакция (32)):



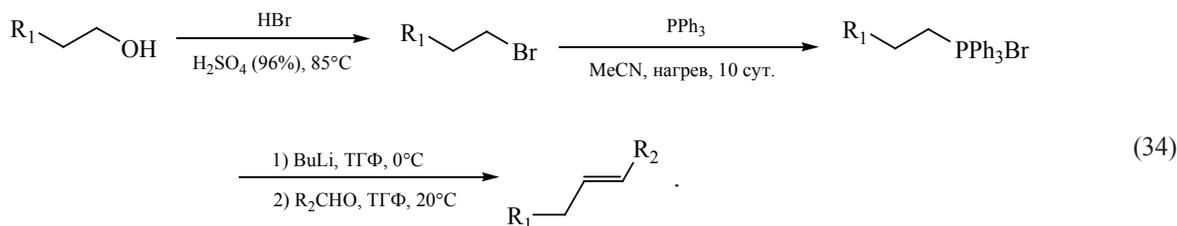
Сульфопроизводные адамантана представляют большой практический интерес. В литературе описан возможный метод получения сульфамидов из

бромсультона в среде водного ацетона при взаимодействии с гидроксидами щелочных металлов [38] (реакция (33)):



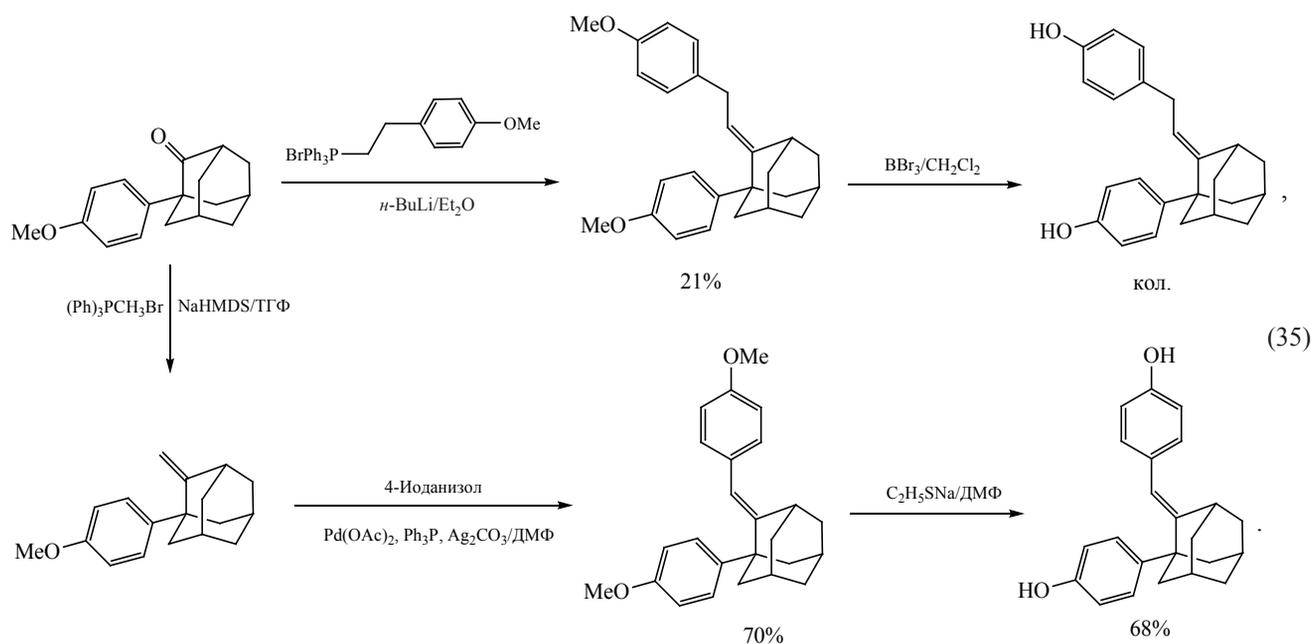
Реакцией Виттига получили 1-[(*Z,E*)-3-фенилпроп-2-ен-1-ил]адамантан и 1-[(*Z*)-3-фенилпроп-1-ен-1-ил]адамантан (реакция (34))

из спирта в 4 стадии с выходами 54 и 36%, соответственно (реакция (34), где R = Ad, Ph) [39]:



Примером получения непредельного производного адамантана по реакции Виттига может служить реакция адамантанона с бромидом 4-метоксифенилтрифенилфосфония. Она приводит к образованию рацемической смеси изомеров 1-(4-метоксифенил)-2-[2-(4-метоксифенил)этил-

иден]адамантана с выходом 21%. При проведении этой же реакции Виттига, но с бромидом метилтрифенилфосфония, образуется с количественным выходом 1-(4-метоксифенил)-2-метиленадамантан (реакция (35)):

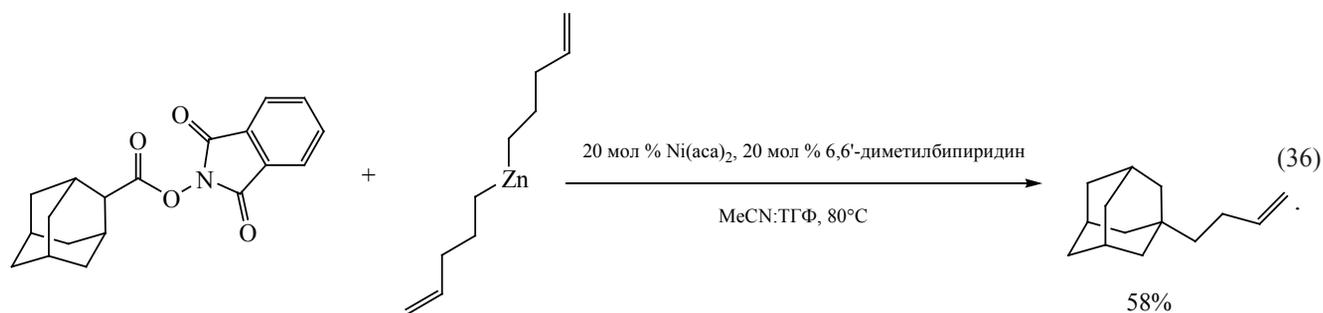


При дальнейшем использовании *E*-изомеров были получены (*E*)-2-(4-гидроксифенилиден)-1-(4-гидроксифенил)- и (*E*)-1-(4-гидроксифенил)-2-[2-(4-гидроксифенил)этилиден]адамантаны [40].

Реакция 2-(адамантан-1-ил)-бромэтана с гетероциклическими основаниями (хинолином и лутидинами) протекает с образованием соответствующих четвертичных солей, но при этом также протекает

конкурирующий процесс элиминирования гидрогалогенида с образованием алкена [41]. В случае 2,6-лутидина не удается получить соль, в реакционной смеси присутствует только алкен (с выходом 90%). Вероятно, этот эффект связан с влиянием стерических факторов, обусловленных наличием двух метильных групп в *орто*-положении к атому азота органического основания.

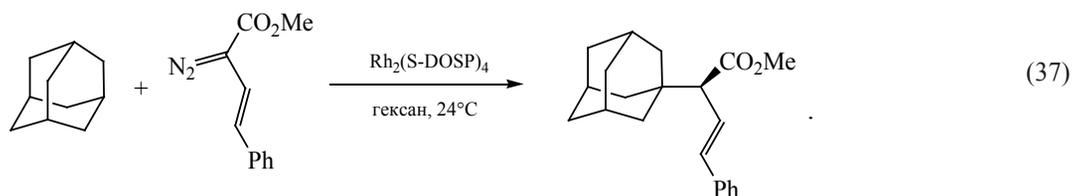
Известен фотохимический метод ввода аллильной группы. Последующим окислением полученных соединений можно получить важные в практическом отношении альдегиды и эпоксиды. Источником аллильной группы может быть 1,2-бис(фенилсульфонил)2-пропен. Согласно приведенным данным, присоединение происходит по радикальному механизму [42].



При проведении реакции кросс-сочетания в среде ацетонитрила с тетрагидрофураном при 80°C с использованием в качестве реагентов 1,3-диоксоизоиндолин-2-ил адамантан-1-карбоксилата, 6,6'-диметилбипиридина и ди(3-бутенил)цинка в качестве катализатора можно получить олефин с выходом 58% [43] (реакция (36)).

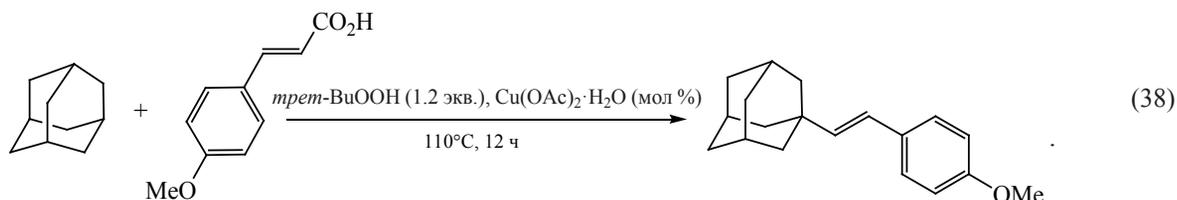
Для функционализации адамантана применяют комплексы родия, а именно тетракис[(S)-(N-додецилбензолсульфонил)пролинат]диродия  $Rh_2((S)-DOSP)_4$ , обеспечивающий разложение ме-

тиларилдидиазоацетата до карбена с дальнейшим их внедрением по третичной связи  $-CH$  в адамантане. Данная реакция служит примером стереоселективного синтеза [15] (реакция (37)).



Реакция адамантана с 4-метоксикоричной кислотой в присутствии медьсодержащих катализаторов сопровождается декарбоксили-

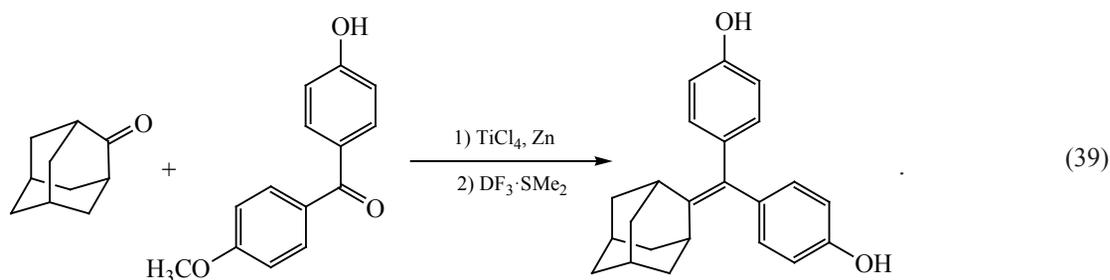
рованием с последующим алкенилированием с образованием (*E*)- $\beta$ -адамантилстирола [15] (реакция (38)):



Для получения непределных производных можно использовать реакцию галогенидаадамантанов с  $\beta$ -нитростиренами в присутствии триэтилборанов [44].

2-[бис(4-гидроксифенил)метилена]адамантана из адамантанона (выход 54%), который может быть использован в качестве лиганда для эстрогенов ввиду достаточно высокой аффинности (степени сродства) лиганда к рецептору. Продукт образуется в виде рацемической смеси (реакция (39)):

В статье [45] представлен метод получения

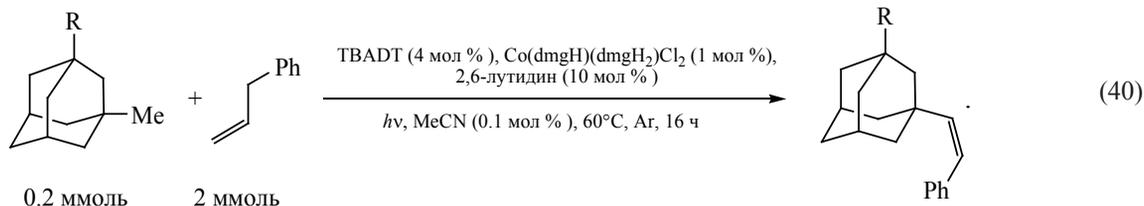


Биологическую активность также проявляют и соединения, в которых одна из гидроксильных групп заменена на эфирную, и соединения с экзотической двойной связью [46, 47].

Получение аллиладамантана из  $\alpha$ -амингалогенида в результате фотоактивации с использованием в качестве катализатора 2,4,5,6-тетракис(9H-карбазол-9-ил)изофталонитрила (4CzIPN) описано в работе [48].

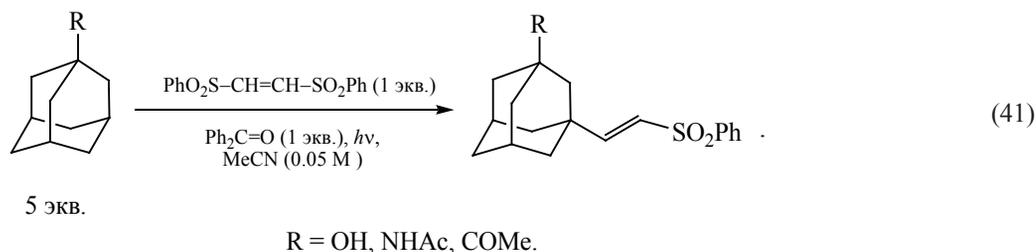
Непределённые производные адамантана возможно получить при помощи реакции непосредственного фотокаталитического алкилирования с высокой степенью селективности. Стратегия

синтеза состоит из прямого переноса водорода с алкана на фотокатализатор. Образовавшийся углеводородный радикал присоединяет алкен, а образовавшийся интермедиат связывается с комплексом кобальта. Фотовосстановлением последнего получают алкен. Непосредственное алкилирование 2-метиладамантана приводит к выходу двух региоизомеров с выходом 82% в соотношении 1.3:1. При использовании в качестве реагентов производных адамантана с группами-донорами электронов предпочтительно происходит синтез продуктов замещения третичного атома углерода, вероятнее всего из-за наличия стерического эффекта [49] (реакция (40)):



Фотохимическое алкилирование адамантана можно производить, используя в качестве реагентов бензофенон и 1,2-бис(фенилсульфонил)этилен

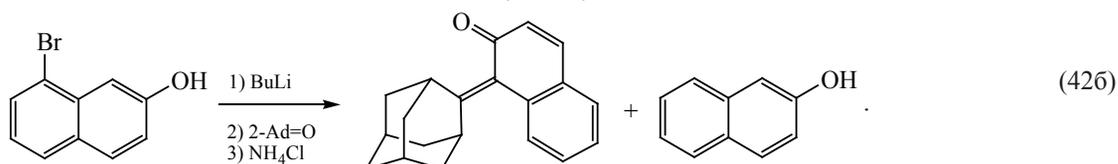
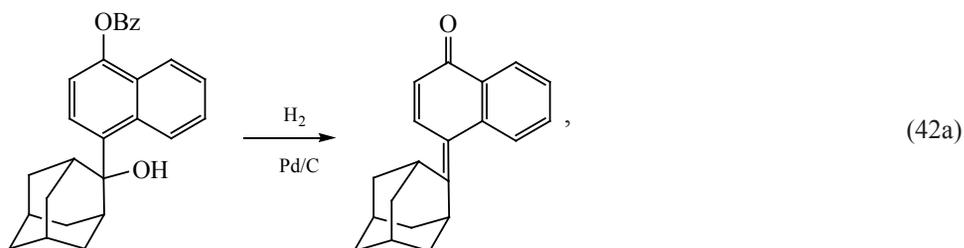
[50]. В отличие от [49], данный подход позволяет избавиться от металлических катализаторов. Выходы продуктов составили от 43 до 90% (реакция (41)):



Описаны методы синтеза непределённых производных (2-адамантил)нафталя с двойной связью по вторичному, а не третичному, атому углерода адамантана. Этот процесс осуществляется либо

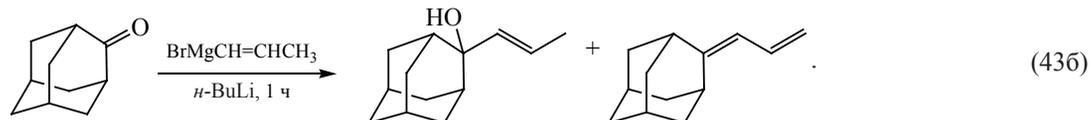
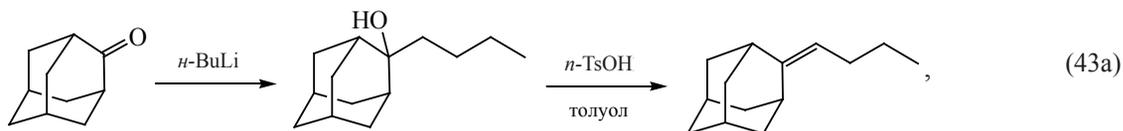
восстановлением 1-бензилокси-4-(2-гидрокси-2-адамантил)нафталина (продукт 4-(2-адамантилен)нафтален-1(4H)-он, выход 83%), либо из кетона при добавлении 1-бром-2-гидрокси-нафталина [51]

(продукт – 1-(2-адамантилиден)нафтален-2(1H)-он, выход 48%) (реакции (42a) и (42b)):



Взаимодействием с *n*-бутиллитием и дальнейшей реакцией образовавшегося спирта с *n*-толуолсульфокислотой с выходом 97% образуется 2-бутилиденадамантан [52] (реакция (43a)). С другой стороны, взаимодействие адамантанона с ре-

активом Гриньяра приводит к образованию трудно разделяемой смеси 2-пропенил-2-адамantanола и 2-аллилиденадамантана, которая не подвергалась разделению (реакция (43б)):

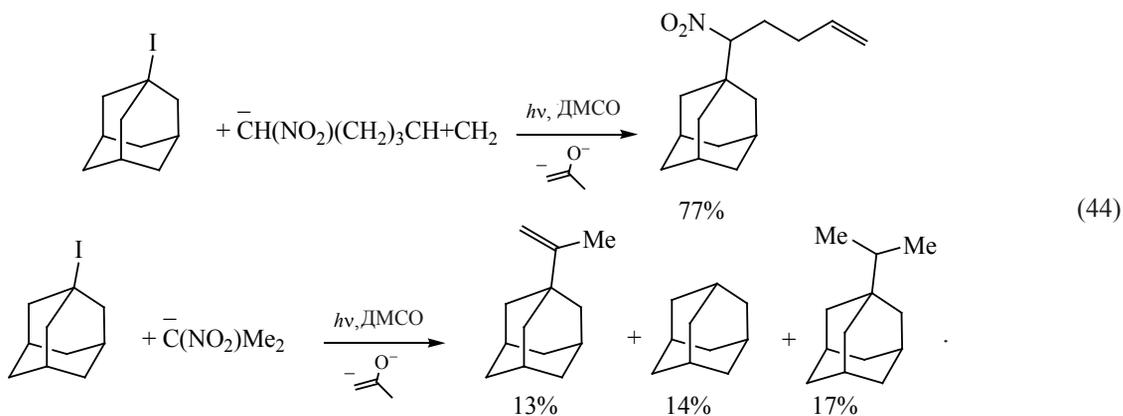


Дальнейшим дегидрированием смеси *n*-толуолсульфокислотой можно добиться олигомеризации 2-аллилиденадамантана.

1-Адамантилуксусная кислота способна подвергаться автоацилированию в трифторуксусном ангидриде при использовании в качестве катализатора трифторметансульфокислоты. Подобным образом можно получить с количественным выходом

стерически затрудненный 1-адамантил(1-адамантилацетил)кетен [53].

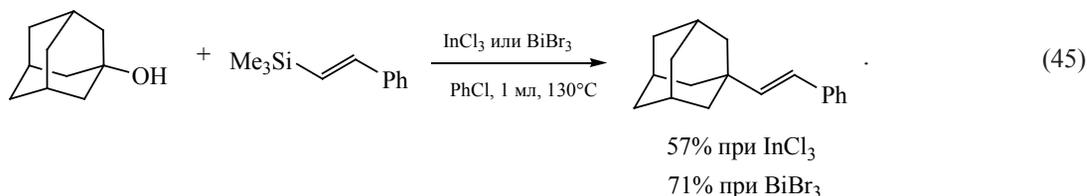
Непредельные нитропроизводные адамантана получают фотохимической реакцией 1-иодадамантанов с анионами соответствующих первичных или вторичных углеводородов, содержащих нитрогруппу в присутствии анионов ацетона в енольной форме [54] (реакция (44)):



В темноте иодадамантан взаимодействует с 2-нитропропаном и ионом ацетона в енольной форме также с образованием олефина, а не спирта.

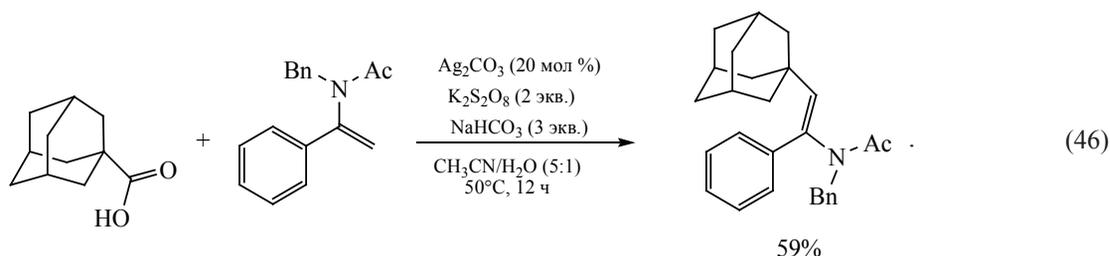
Галогениды индия или висмута могут выступать в качестве катализаторов в реакциях присое-

динения алкенилсиланов к спиртам с образованием соответствующих алкенов, при этом отсутствует необходимость в использовании каких-либо других активаторов [55] (реакция (45)):



В работе [56] описан метод получения N-((E)-2-((1s,3s)-адамантан-1-ил)-1-фенилвинил)-N-бензилацетамида при взаимодействии ада-

мантанкарбоновой кислоты с енамидами. Производное карбоновой кислоты выступает в качестве алкилирующего агента (реакция (46)):



Фотоокислительное взаимодействие N-ацилосифталимидов, которые предварительно получают из карбоновых кислот, с винилгалогенидами (с α-бромметилстиролом), позволяет получить с выходом 71% непредельное соединение 1-(2-фенилаллил)адамантан [57].

Недавно был представлен метод синтеза непредельных производных адамантана из эфиров борной кислоты по реакции Цвайфеля [58]. Благодаря этому подходу удается получать продукты с высокими выходами без использования соединений переходных металлов в качестве катализаторов.

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

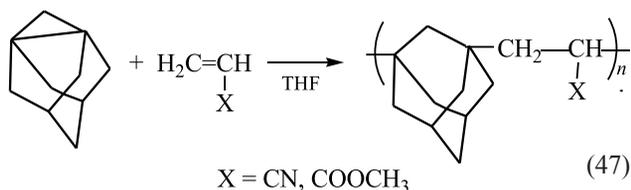
Реакции полимеризации непредельных производных адамантана, приводящие к получению высокомолекулярных соединений, весьма часто используются для получения практически важных продуктов. Действительно, полимеры на ос-

нове производных адамантана характеризуются повышенной термостойкостью, устойчивостью к окислению, гидролизу, к воздействию света, растворителей и рядом других полезных свойств. По этой тематике опубликован цитируемый ранее обзор [16], в котором подробно изложены современные методы синтеза и направления практического применения разнообразных полимеров на основе адамантана. Поэтому мы рассмотрим лишь некоторые основные положения проблемы и результаты новых исследований, которые показывают важную роль этих соединений в развитии различных направлений науки и техники.

Реакции полимеризации, приводящие к получению высокомолекулярных соединений, являются самым очевидным продолжением в последующих химических превращениях непредельных производных адамантана. При этом основные закономерности этих превращений являются общими для большинства известных мономеров и описаны в научно-технической литературе, посвященной

химической технологии полимерных материалов. Поэтому важным достижением в этой области химии непредельных соединений адамантанов является материаловедческое направление, в основе которого лежит получение новых материалов с уникальными свойствами.

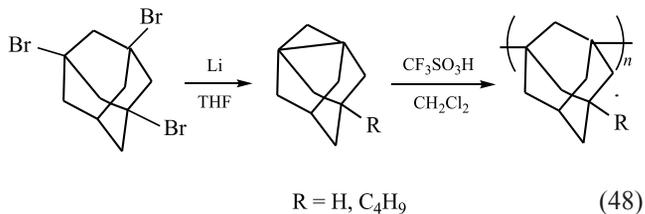
Так, например, 1,3-дегидроадамантан без инициатора или катализатора сополимеризуется с электронодефицитными винильными мономерами, такими как акрилонитрил и метилакрилат. В результате образуются полимеры, содержащие в главной цепи адамантан-1,3-диильные фрагменты. Данные вещества обладают повышенной термической стабильностью по сравнению с полиакрилонитрилом и полиметилакрилатом. В зависимости от условий проведения реакции и строения реагентов полимеры образуются с выходами 28–88% [16, 59] (схема 47):



При этом реакция взаимодействия 1,3-дегидроадамантана с изобутилвинильным эфиром или стиролом в таких же условиях не проходит

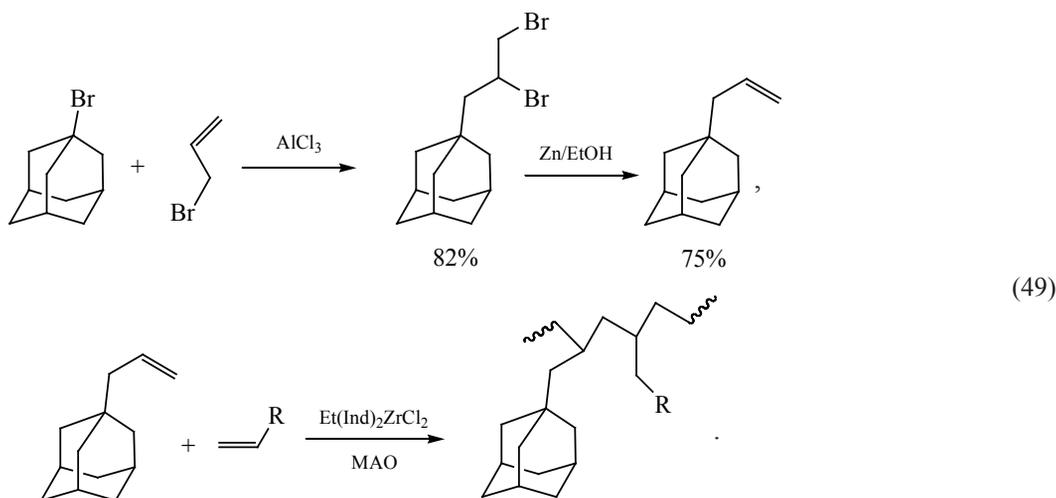
Осуществлены синтезы гомополимеров на основе 1,3-дегидроадамантана и его бутильного про-

изводного в условиях катионной полимеризации (реакция (48)):



Исходный дегидроадамантан синтезировали по реакции 1,3-дибромадамантана, 5-бутил-1,3-дибромадамантана, 5,7-дибутил-1,3-дибромадамантана с литием в тетрагидрофуране при комнатной температуре. В случае синтеза поли-1,3-адамантана выход конечного продукта составил 95%, однако полученное соединение не растворимо в органических растворителях. При этом полимер на основе бутильного производного продемонстрировал хорошую растворимость в хлороформе и тетрагидрофуране [60]. В зависимости от строения использованного мономера и концентраций реагентов выход бутильных полимеров составил 52–89%.

Значительный практический интерес представляют работы по изучению реакции полимеризации 3-(1-адамантил)пропена с этиленом, пропиленом, 1-пентеном, 4-метил-1-пентеном, 1-гексеном и 1-октеном [61]. Процесс образования сополимеров протекает согласно реакции (49), например:

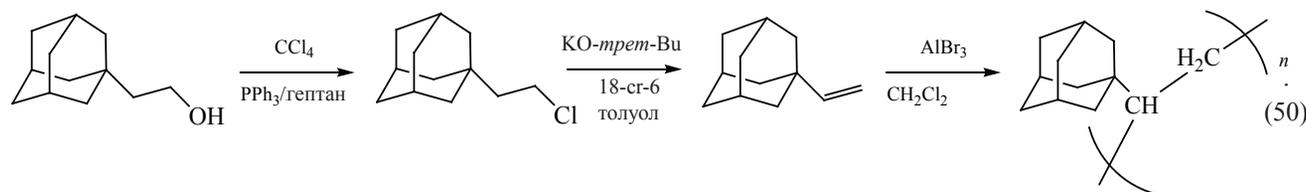


При определенных условиях конечные продукты сополимеризации могут быть получены с выходами от 50 до 88%.

Полимеризация 1-аллиладамантана при использовании в качестве катализатора хлорида этиленбис(1-инденил)циркония в присутствии ме-

тилалюмоксана в толуоле позволяет получить полиаллиладамантан [16]. Влияние адамантильного заместителя на свойства полимера можно проследить на примере изменения температуры стеклования образующегося материала ( $T_{\text{стекл.}}$ ). Например, для полипропилена она составляет  $0^{\circ}\text{C}$ , а для полиаллиладамантана равна  $235^{\circ}\text{C}$  [16].

Анионная сополимеризация 2-(1-адамантил)-1,3-бутадиена и изопрена в циклогексане при  $40^{\circ}\text{C}$  с *втор*-бутиллитием была подробно исследована в работе [62]. Особенностью данного процесса является наличие в исходных мономерах 1,4-диеновых структур. В отличие от гомополимеризации диенов, добавление адамантильных заместителей приводит к увеличению выхода полимеров с присоединениями по положениям 1 и 4, причем это наблюдается даже в таких умеренно полярных растворителях, как тетрагидрофуран.



Полученные материалы могут найти применение в оптике из-за высокой прозрачности и большого значения показателя преломления. Исходный мономер (виниладамантан) синтезировали из 2-гидроксиэтил-1-адамантана. При катионной полимеризации виниладамантана было отмечено, что молекулярная масса образовавшегося полимера зависит от температуры процесса. Так при  $0^{\circ}\text{C}$  среднечисленная молекулярная масса полимера составила  $390$  г/моль (среднемассовая –  $550$  г/моль) при выходе продукта  $55\%$ . В то же время, при температуре  $-78^{\circ}\text{C}$  среднечисленная молекулярная масса конечного продукта была равна  $400$  г/моль (среднемассовая –  $610$  г/моль) при выходе полимера  $78\%$ . В ходе проведенных исследований было отмечено, что поливиниладамантан имеет большее значение коэффициента преломления по сравнению с сополимерами на основе метакрилатов [64]. Близкие по строению мономеры и полимеры могут быть получены при взаимодействии 1-адамантанола с изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты [65].

В работе [63] представлен синтез адамантансодержащих полиенаминитрилов. Введение в структуру конечного продукта адамантильной группы обеспечивает повышение температуры стеклования полимера, повышает растворимость и стабильность по отношению к окислению при нагревании. Введение подобных объемных групп дополнительно позволяет обеспечить снижение мобильности, ингибируя таким образом дальнейшую полимеризацию. Образовавшиеся полимеры продемонстрировали хорошую растворимость в полярных апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО, *N,N*-диметилацетамид, *N*-метил-2-пирролидон).

Синтез полимеров адамантана и диамантана на основе метакрилатов и виниладамантанов был изучен в работе [64] (реакция (50)):

В работе [66] проведено исследование полимеризации с раскрытием кольца у 1,3-дегидроадамантана, 5-бутил-1,3-дегидроадамантана и 5,7-дибутил-1,3-дегидроадамантана при различных условиях. Так с количественным выходом получены поли-1,3-адамантаны, например, при термической полимеризации 5-бутил-1,3-дегидроадамантана в отсутствие инициатора. При радикальной полимеризации этого же мономера в *n*-гептане с добавлением в качестве инициатора  $\alpha,\alpha'$ -азобисизобутиронитрила олиго-5-бутил-1,3-полиадамантан образуется с выходом  $20\%$ . При этом полученный олигомер, согласно данным ИК-спектроскопии, содержал CN-группу, характерную для использованного инициатора. В ходе исследований не было найдено подтверждений анионной полимеризации. Например, с *n*-BuLi в *n*-гептане и магнийфенилхлоридом в тетрагидрофуране полимеры из представленных производных 1,3-дегидроадамантана не образовывались. В случае добавления брэнстедовских кислот, например, трифторметансульфокислоты (TfOH), при  $30^{\circ}\text{C}$  катионная полимеризация

протекала достаточно легко и полимеры образовывались с выходом более 70% [66]. Аналогичная картина наблюдалась и при полимеризации дегидроадамантана с другими алкильными заместителями [67].

Получены и исследованы 3,10-бис(2-адамантилиден)диамантан, 3-(2-адамантилиден)диамантан, 1,3-(бис-4-диамантил)проп-1-ен и другие олигомеры адамантана и диамантана, содержащие двойные связи между структурными единицами и полученные на поверхности Si/SiO<sub>2</sub> [68].

Результаты исследования катионной полимеризации 1-виниладамантана в различных условиях с использованием разных катализаторов представлены в работе [69]. Для проведения синтезов использовали раствор виниладамантана в дихлорметане. Опыты проводились как при комнатной температуре, так и при -78°C. В качестве инициаторов полимеризации применяли AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZrCl<sub>4</sub>. При использовании тетрахлоридов титана и циркония в качестве конечных продуктов получали исключительно олигомеры. При температуре -78°C получали полимеры, растворимые в тетрагидрофуране, что связано с длиной образующейся полимерной цепи. Например, при этой температуре в случае использования 10 мол. % бромида алюминия средняя молекулярная масса образующегося вещества составляла 1500 г/моль, что соответствует 9–10 мономерным звеньям (при комнатной температуре молекулярная масса продукта составляла всего 540 г/моль). В случае использования в качестве катализатора SbF<sub>5</sub> при низкой температуре достигается выход продукта с наибольшей молекулярной массой ок. 2400 г/моль, что согласно данным гель-проникающей хроматографии соответствует 15 мономерным звеньям. Было установлено, что для получения высокого выхода полимера (90%) концентрация мономера должна составлять 0.33 моль/л. После проведения полимеризации адамантановые полимеры использовали для синтеза наноалмазов, который проводили под давлением при температуре 200°C во избежание разложения полимера. Для подавления образования графита применяли тетраметилгидразин. В результате были получены две группы наноалмазов: очень маленькие, менее 10 нм, и средние в 10–20 нм [69].

Недавно было показано, что 2-метиленадмантан подвергается только катионной олигоме-

ризации с образованием димеров. В то же время 2-аллилиденадамантан участвует в радикальной, катионной и анионной полимеризации [70].

В работе [71] проведен синтез мономера и получены олигомеры диенов, содержащих 1,3-адамантиленовый фрагмент из  $\alpha,\omega$ -диена при использовании катализаторов Граббса (выход продуктов от 50 до 74%). Полученные полимеры показали высокую термическую стабильность до температуры 450°C. В рассмотренном ряду при увеличении количества метиленовых фрагментов в цепи полимера увеличивается степень кристалличности продукта. Полимер с количеством метиленовых групп  $n = 10$  представлял собой аморфное вещество. Исходные диены для полимеризации можно также получить из цианопроизводных адамантана [72].

#### ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АДАМАНТАНА

В химии адамантана в последние годы широко используются квантово-химические расчеты, позволяющие не только определить электронное строение промежуточных и конечных продуктов реакции, но и уточнить механизм их протекания. Такие расчеты наиболее перспективны при изучении превращений высших гомологов адамантана – диамантоидов, труднодоступных соединений, отличающихся высоким уровнем изомерии. В настоящее время важное внимание уделяется выяснению границ применимости современных квантово-химических методов для изучения высших углеводородов алмазоподобного строения.

Химические реакции адамантанов достаточно часто протекают через стадии образования соответствующих ион-радикалов с последующим их взаимодействием с реагентами. Вследствие этого большая часть первоначальных квантово-химических расчетов производных адамантана была посвящена именно изучению геометрического и электронного строения самих адамантанов, катионов и энергий их ионизации из адамантанов.

Так, в работах [73, 74] дано описание геометрического и электронного строения катион-радикалов адамантана, 1-алкиладамантанов (метил-, этил-, изопропил-, бутил-) и дегидроадамантанов в приближениях UBLYP/6-31G\* и UMP2/6-31G\*. В

[75] методом функционала электронной плотности (DFT) в приближении B3LYP/6-31G\* изучено геометрическое и электронное строение аналогичных структур, таких как нейтральные и заряженные алмазноиды более высокого порядка – ди-, три-, тетра-, пента- и гексаадамантоиды.

Помимо изучения самих структур, в приближениях B3LYP/6-311++G(2d,p) и  $\omega$ B97X-D/6-311++G(2d,p) авторы работы [76] детально исследовали механизм диссоциации алмазана на ионы. Вычисленная адиабатическая энергия ионизации составила 852.9 кДж/моль (B3LYP/6-311++G(2d,p)), что ниже экспериментального значения 896.3 кДж/моль. Тем не менее, авторы отмечают, что вычисленный квантово-химическими методами потенциал ионизации не зависит от используемого приближения. В данной работе также исследовали теоретическими методами термодинамику реакций диссоциативной ионизации алмазана, протекающих через образование катиона  $C_{10}H_{16}^+$ . В некоторых случаях были обнаружены несколько возможных путей протекания химической реакции (например, при отрыве  $C_3H_6$ ).

На примере  $\sigma$ -катион-радикалов алмазана, твистана, норалмазана, кубана, 2,4-дегидроалмазана и протоалмазана показано, что наилучшее соответствие экспериментальных и рассчитанных теоретических адиабатических потенциалов ионизации достигается использованием функционала B3PW91 [77]. Геометрическое и электронное строение катион-радикалов хорошо согласуется при использовании теории возмущений и названных выше методов функционала плотности. Перечисленные методы дают приблизительно одинаковые значения длин связей и углов. Функционал B3LYP дает значение потенциала анодного окисления углеводородов, которое менее согласуется с экспериментом по сравнению с потенциалами, полученными с использованием теории возмущений второго порядка и функционалов B3PW91, M06-2X. При этом были использованы хорошо зарекомендовавшие себя базисы 6-31G(d), 6-311+G(d,p), 6-311+G(3df,2p), cc-PVDZ, cc-PVTZ.

Показано, что при оценке термодинамики простых реакций разрыва связи по Поплу с участием углеводородов (в частности, алмазана) наименьшие ошибки достигаются при использовании

функционала SVWN5 [78]. Например, ошибка в энергиях разрыва связи C–C при расчете с функционалом B3LYP может достигать до 59 кДж/моль в основном из-за неудовлетворительного описания внутримолекулярных взаимодействий, что неприемлемо для разветвленных углеводородов. В частности, при изучении изомеризации алканов функционалы электронной плотности приводят к предпочтительному образованию углеводородов нормального строения, а не разветвленных, что не соответствует экспериментальным данным [78].

Одним из уязвимых мест DFT является и неправильная оценка энергий полимеризации олефинов. Для устранения этого недостатка к функционалам электронной плотности добавляется расчет дисперсионных поправок (DFT-D), учитывающих экспериментальное слагаемое  $CR^{-6}$ . При исследовании поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакций полимеризации углеводородов показано, что наиболее популярный функционал B3LYP приводит к результатам, которые лучше по сравнению с другими функционалами согласуются с экспериментальными данными, чем при расчете без них [79].

Непредельные производные алмазана достаточно часто подвергаются оценке их термодинамической стабильности, а также расчету функций состояния с помощью современных методов квантовой химии. В частности, для определения энтальпии образования алмантилиденалмазана как с помощью теории возмущений MP2, так и многоуровневым методом G3 использовали гомодесмические<sup>1</sup> и изодесмические<sup>2</sup> реакции. Вычисленная таким образом энтальпия составила –183.3 кДж/моль (MP2) и –130.1 кДж/моль (G3), в то время как экспериментальное значение составляет –138 кДж/моль. Также в работе [80] в приближении MP2/6-311+G(d,p) получены оценки тепловых эффектов изодесмических реакций с участием нейтрального алмантилиденалмазана, соответствующего радикала и катиона, удовлетворительно согласующиеся с экспериментальными данными. Стоит отметить, что алмантилидена-

<sup>1</sup> С сохранением количества классических двухцентровых связей и неподеленных пар каждого типа в реагентах и продуктах.

<sup>2</sup> С сохранением количества химических связей каждого типа.

дамантан является примером углеводорода с достаточно большими внутренними межатомными расстояниями. Именно по этой причине авторы [81] изучали энергетические характеристики *E*- и *Z*-изомеров 1-метил-2-(1-метил-2-адамантиден) адамантана в приближении M06-2X/TZVP. Применялся и функционал X3LYP. Также оценивалось изменение энергии Гиббса в реакциях изомеризации. В данном случае M06-2X дает значения, близкие к рассчитанным значениям в приближении MP2/6-31G\*. Значения  $\Delta G$  равновесия в системе двух изомеров  $E \leftrightarrow Z$  составили 27.6 кДж/моль (X3LYP/TZVP), 24.2 кДж/моль (MP2/6-31G(d)) и 22.8 кДж/моль (M062X/TZVP).

Квантово-химические расчеты позволяют исследовать геометрическое и электронное строение веществ, которые не могут быть получены и охарактеризованы экспериментально. Например, в [82] детально изучена структура возможных триплетных 1,2-диенов. Расчеты проводились в приближениях UB3LYP/6-311+G(d,p) и UB97X-D3/6-311G(d) для триплетных состояний. В последнем базисе с использованием функционалов BP86-D3,  $\omega$ B97X-D, B3LYP и B3LYP-D3 так же изучена структура тетразамещенных бисадамантилиденов [83] (радикалы – H, Me, *изо*-Pr, Ph, *трет*-Bu).

Помимо самих непределенных производных адамантана, достаточно много внимания в литературе уделено изучению электронного и геометрического строения, а также свойств олигомеров адамантанов, которые могут рассматриваться в качестве приближения для продуктов полимеризации непределенных производных адамантана.

Так, в [84] изучены олигомеры адамантана и диамантана с двойной связью между составляющими его фрагментами. Использовались такие методы расчета, как B3LYP, B3LYP-D3, M06-2X, MP2. В качестве базисов применяли 6-31G(d,p), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTz. Все методы незначительно переоценили длины связи на 0.01–0.02 Å. При определении потенциала ионизации посредством функционала B3LYP с дисперсионными поправками получают результаты, аналогичные полученным в расчете без поправок. Функционал MP2 переоценивает длины связи, а наиболее точные их значения получают с использованием функционала M06-2X. Экспериментальное значение адиабатического потенциала ионизации

2-(2-адамантиден)адамантана составило 704.3 кДж/моль, наиболее близкое к экспериментальному значению получили при использовании приближения M06-2X/6-31G(d,p) – 703.4 эВ. Разброс значений потенциала при использовании различных комбинаций базисов и методов составил от 678.3 кДж/моль (B3LYP-D3(BJ)/6-31G(d,p)) до 746.8 кДж/моль (MP2/cc-pVTZ).

В работе [85] проанализированы рамановские колебания кластеров, которые могут использоваться в качестве моделей наноалмаза. Длина связи углерод–углерод между мономерными звеньями составила в среднем от 1.56 до 1.71 Å. Дисперсионные взаимодействия вызваны межмолекулярными взаимодействиями поверхностных атомов водорода H···H. Расчеты производились в приближении PBE/def2-TZVP.

Известны примеры квантово-химического исследования кинетики и механизма реакций с участием непределенных производных адамантана. Стоит отметить работу по изучению механизма реакции изомеризации 1-[(*E*)-3-тиоцианопрор-1-ен-1-ил]-адамантана в 1-(1-изотиоцианопрор-2-ен-1-ил)адамантан. Расчет проводили в приближении B3LYP/6-311G++(2d,2p). Вычисленная энергия активации (83.9 кДж/моль) близка к ее экспериментальным значениям (88.1 кДж/моль), что подтверждает предложенный авторами механизм реакции [86]. Также в качестве примера можно привести исследование бромирования адамантиленадамантана [87] в приближении B3LYP/6-31G(d). В работе [88] исследовано электрофильное присоединение к алкенам, в частности, к производным 2-метиленадамантана. Оптимизация структур и поиск переходных состояний осуществлялись в приближениях B3LYP/6-31G\* и MP2/6-31G\*. Также методами квантовой химии был исследован механизм превращения норадамантильных производных в адамантены [89]. Оптимизацию геометрии выполняли в приближении B3LYP/6-31G(d), а при исследовании реакций с миграцией водорода – в приближении B3LYP/6-31G(d, p). В данном случае имеет место эффект туннелирования атома водорода, благодаря чему при низких температурах возможно протекание параллельной реакции переноса водорода.

Квантово-химические расчеты детального механизма каталитического деструктивного алкилирования адамантана изооктаном в приближении

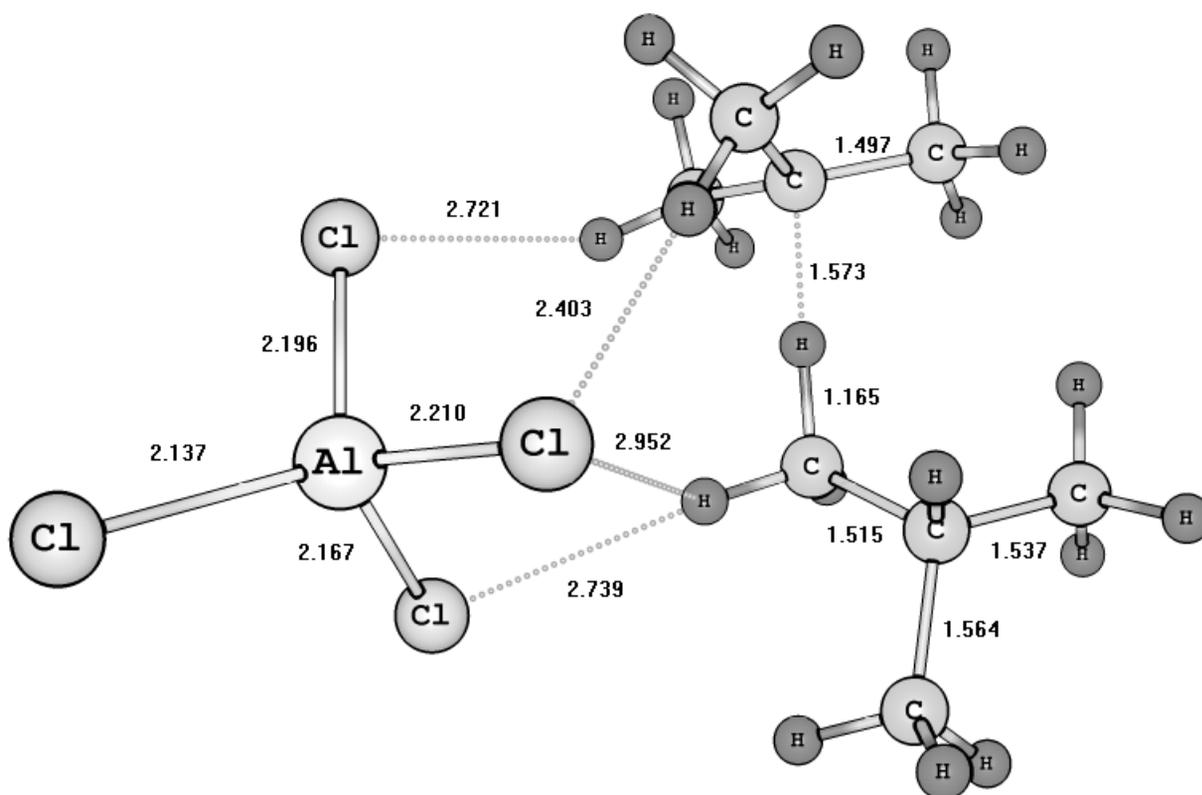


Рис. 2. Образование переходного состояния в результате переноса протона катализатора  $\text{H}^+ \text{AlCl}_4^-$  на молекулу изооктана (начальная стадия) [90].

V3LYP/6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии исходных соединений, переходных состояний отдельных стадий, интермедиатов и конечных продуктов реакции были выполнены в работе [90]. Расчетами показано, что начальной стадией превращений является взаимодействие  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$  (как модели катализатора) с изооктаном. На первой стадии происходит перенос протона с катализатора на изооктан (энергия активации равна 103.1 кДж/моль) с образованием интермедиата, показанного на рис. 2, который представляет собой  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  и  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . На второй стадии происходит перенос протона с карбокатиона  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$  на  $\text{AlCl}_4^-$  с образованием олефина  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Вычисленная энергия активации этой стадии равна 328.4 кДж/моль. Этой стадией заканчивается деструкция изооктана с образованием олефина и алкана меньшего размера, по сравнению с исходным. Рассмотрен механизм образования адамантил-катиона, который без энергии актива-

ции присоединяет олефин и при депротонировании анионом катализатора может образовывать непредельный (побочный) продукт – 1-изобутилениладамантан. Изобутилениладамантан может образовываться также при совместном действии на адамантил-катион изобутана и аниона катализатора, при этом энергия активации составляет 112.1 кДж/моль.

Строение одного из продуктов реакции,  $\text{Ad}-\text{CH}=\text{CMe}_2$ , показано на рис. 3.

Посредством квантово-химических расчетов в рамках метода DFT нами была исследована реакция взаимодействия адамантана с пропиленом. Показано, что основными продуктами алкилирования адамантана пропиленом в присутствии кислотных катализаторов являются углеводороды *n*-строения: 1-*n*-пропиладамантан и 1-*n*-пропениладамантан, образующиеся через соответствующий карбокатион (рис. 4) [91]. При использовании в качестве катализатора  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$  тепловой эффект

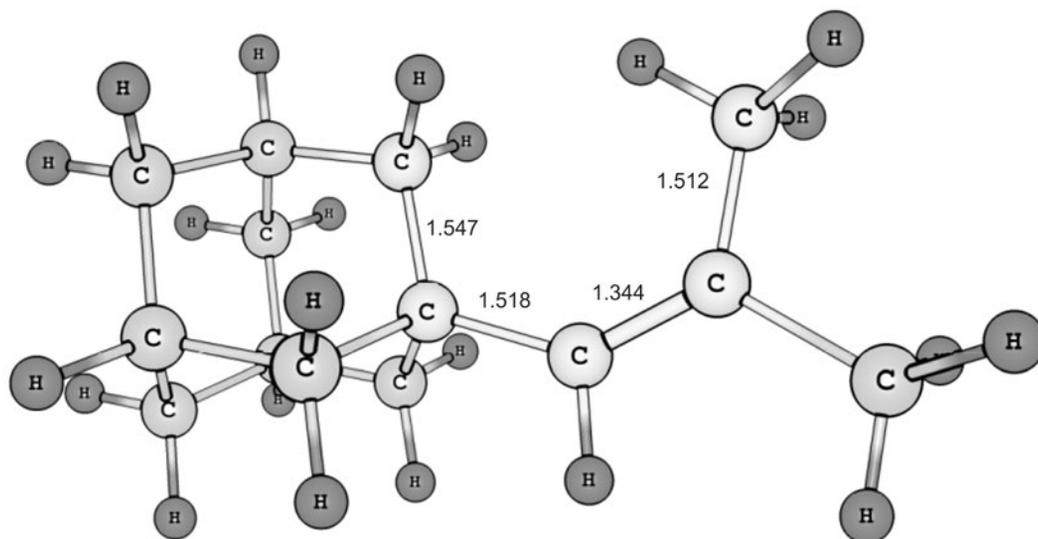


Рис. 3. Геометрическое строение 1-изобутиладамантана [90].

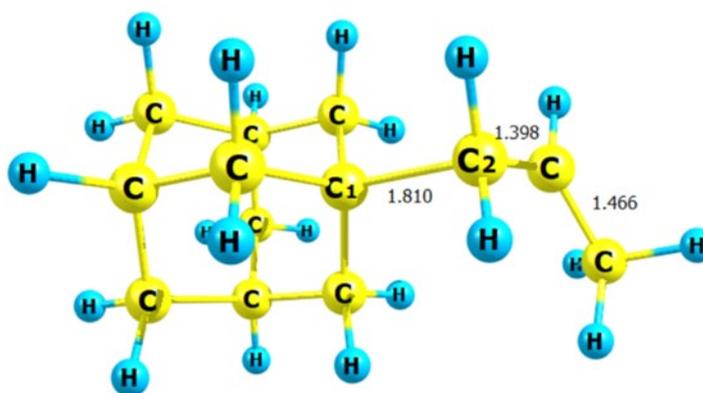


Рис. 4. Структура катиона  $\text{Ad-CH}_2\text{-C}^+\text{H-CH}_3$  [91].

химической реакции образования карбокатиона  $\text{AdH} + \text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl} \rightarrow \text{Ad}^+ + \text{H}_2 + \text{AlCl}_4^-$  составляет  $\Delta H = 355.2$  кДж/моль.

Образование 1-пропилиладамантана происходит при распаде комплекса  $\text{Ad-C}^+\text{H-CH}_2\text{-CH}_3 \cdot \text{AlCl}_4^-$ . Энергия активации данной стадии 64.4 кДж/моль. При этом образование предельного продукта присоединения пропилена к адамантану – 1-*n*-пропилиладамантана, происходящее при присоединении молекулы адамантана к катиону  $\text{Ad-CH}_2\text{-C}^+\text{H-CH}_3$ , протекает без энергии активации. Выполненные расчеты позволили выявить особенности протекания стадий алкилирования адамантана, геометрическое и электронное строение интер-

медиатов, а также определить термодинамические характеристики соединений и стадии образования адамантил-катиона и дальнейшего присоединения к нему олефина с образованием алкана и алкена [91].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный нами обзор результатов исследований последних лет в области химии непредельных производных адамантана и его гомологов показывает, что работы в этой области ведутся достаточно активно. Синтез и дальнейшее использование непредельных производных адамантана привлекают большое внимание исследователей ввиду

возможности выступать в качестве мономеров для полимеризации, исходных соединений для получения лекарственных препаратов и биологически активных веществ, оптических материалов и т. д. При этом получению алкениладамантанов непосредственно из самого адамантана уделено не так много внимания, возможно, из-за сложности подбора условий реакции и соответствующих катализаторов, обеспечивающих высокий выход непредельных производных.

Следует также отметить, что практически отсутствуют сведения о синтезе высших диаммонидов, которые сегодня можно получить только из некоторых сортов нефти и газоконденсатов, с применением непредельных производных адамантана.

Хочется отметить, что заметная часть работ в рассматриваемой области относится к использованию квантово-химических расчетов для установления механизма реакций и особенностей синтеза непредельных производных адамантана.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Баранов Николай Игоревич, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8813-7786>

Сафир Романна Евгеньевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1981-0594>

Чередниченко Александр Генрихович, д.х.н., заве. кафедрой, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4709-5313>

Багрий Евгений Игнатьевич, д.х.н., гл.н.с., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9652-9296>

Боженко Константин Викторович, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5786-5297>

Максимов Антон Львович, директор ИНХС РАН, зав. лаб., д.х.н., профессор, член-корр. РАН., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багрий Е.И. Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука. 1989. 264 с.
2. Бутов Г.М., Мохов В.М., Паришин Г.Ю., Камнева Е.А. Мостиковые [3.3.1] пропелланы как эффективные реагенты для построения углерод-углеродных связей (обзор) // Известия Волгоградского гос. техн. ун-та. 2011. Т. 75. № 2. С. 6–26.
3. Tae Eunju Lee, Zhu Zhendong, Platz Matthew S. A matrix isolation, laser flash photolysis, and computational study of adamantene // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. № 15. P. 3803–3807. <https://doi.org/10.1021/jp003682l>.
4. Nekhaev A.I., Bagrii E.I., Kuzmichev A.V., Ageev V.P., Konov V.I., Mikaya A.I., Zaikin V.G. UV laser activation of alkanes // Mendeleev Communications. 1991. V. 1. № 1. P. 18–19. <https://doi.org/10.1070/MC1991v001n01ABEH000011>.
5. Hexaev A.I., Bagrii E.I. Образование дегидропроизводных при окислительном дегидрировании адамантанов // Известия АН. Сер. хим. 2002. № 2. С. 341–342 [Nekhaev A.I., Bagrii E.I. Formation of dehydrogenated derivatives upon the oxidative dehydrogenation of adamantanes // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 2. P. 364–365. <https://doi.org/10.1023/A:1015488517738>]
6. Hexaev A.I., Borisov P.C., Zaikin V.G., Bagrii E.I. Окислительное дегидрирование иодом соединений адамантанового ряда // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 5. С. 344–347 [Nekhaev A.I., Borisov R.S., Zaikin V.G., Bagrii E.I. Oxidative dehydrogenation of adamantane compounds with diiodine // Petrol. Chemistry. 2002. V. 42. № 5. P. 310–313].
7. Мохов В.М. Процессы адамантирования протонно-подвижных соединений. Автореферат дис. к.х.н. Волгоградский гос. технич. ун-т. Волгоград. 1998. 12 с.
8. Дьяконов С.В. Исследование реакций 1,3-дегидроадамантана с галогеналкилами и их производными. Автореферат дис. к.х.н. Волгоградский гос. техн. ун-т. Волгоград. 2009. 11 с.
9. Мохов В.М., Бутов Г.М., Дьяконов С.В. Синтез 1-галоген-3-Р-адамантанов на основе реакций 1,3-дегидроадамантана с галогенсодержащими субстратами различной природы (обзор) // Известия Волгоградского гос. Технич. Ун-та. 2012. Т. 92. № 5. С. 6–23.
10. Creary X., Burtch E.A., Jiang Z. Carbocation-forming reactions in dimethyl sulfoxide // J. Org. Chem. 2003. V. 68. № 3. P. 1117–1127. <https://doi.org/10.1021/jo026468x>
11. Дворко Г.Ф., Василькевич А.И., Михальчук К.В., Коцкий И.В. Кинетика и механизм мономолекулярного гетеролиза каркасных соединений. XX. Сольватационные и стерические эффекты при гетеролизе

- 2-галоген-2-алкиладамантанов в сульфоне и бутаноле // Журн. органической химии. 2007. Т. 43. № 2. С. 196–199 [Dvorko G.F., Vasil'kevich A.I., Mikhail'chuk K.V., Koshcii I.V. Kinetics and mechanism of unimolecular heterolysis of framework compounds: XX. Solvation and steric effects in heterolysis of 2-halo-2-alkyladamantanes in sulfone and butanol // Russ. J. Org. Chem. 2007. V. 43. P. 188–191. <https://doi.org/10.1134/S1070428007020066>].
12. Aïssa Ch. Improved Julia–Kocienski conditions for the methylenation of aldehydes and ketones // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 1. P. 360–363. <https://doi.org/10.1021/jo051693a>.
13. Попов Ю.В., Мохов В.М., Танкабекян Н.А., Узиков Э.Ю. О реакции конденсации адамантана-2 с некоторыми метиленактивными соединениями // Известия Волгоградского гос. технич. ун-та. 2011. № 2 (75). С. 29–32.
14. Новаков И.А., Орлинсон Б.С., Савельев Е.Н., Потаенкова Е.А., Плотникова Д.К. Исследование закономерностей синтеза адамантилнитрометилена // Известия Волгоградского гос. технич. ун-та. 2014. № 22 (149). С. 8–10.
15. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А. Металлокомплексный катализ в химии низших диамондоидов // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 8. С. 800–836 [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A. Metal complex catalysis in the chemistry of lower diamondoids. Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 8. P. 800–836. <https://doi.org/10.1070/RCR4881>].
16. Ishizone T., Goseki R. Synthesis of polymers carrying adamantyl substituents in side chain // Polym. J. 2018. V. 50. P. 805–819. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0081-3>.
17. Попов Ю.В., Мохов В.М., Дистель А.И. Реакции адамантан-2-она и его производных // Известия Волгоградского гос. технич. ун-та. 2005. № 1. С. 42–45.
18. Соловьев В.Н., Багрий Е.И., Носакова С.М., Либеров Л.Г., Санин П.И. Способ получения виниладамантанов или его замещенных // А.с. СССР №789472. 1980.
19. Wright J.A., Gaunt M.J. and Spencer J.B. Novel anti-markovnikov regioselectivity in the Wacker reaction of styrenes // Chemistry – A European Journal. 2006. V. 12. № 3. P. 949–955. <https://doi.org/10.1002/chem.200400644>
20. Trofimov B.A., Schmidt E.Yu., Zorina N.V., Senotrusova E.Yu., Protsuk N.I., Ushakov I.A., Mikhaleva A.I., Méallet-Renault R., Clavier G. A short-cut from 1-acetyl adamantane to 2-(1-adamantyl)pyrroles // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. № 28. P. 4362–4365. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2008.05.023>
21. Fokin A.A., Butova E.D., Barabash A.V., Huu N.N., Tkachenko B.A., Fokina N.A., Schreiner P.R. Preparative synthesis of vinyl diamondoids // Synth. Commun. 2013. V. 43. № 13. P. 1772–1777. <https://doi.org/10.1080/00397911.2012.667491>
22. Stefan Bräse, Bernard Waegell, Armin de Meijere. Palladium-catalyzed coupling reactions of 1-bromo-adamantane with styrenes and arenes // Synthesis. 1998. № 2. P. 148–152. <https://doi.org/10.1055/s-1998-2013>.
23. Huang H.-M., Bellotti P., Pflüger P.M., Schwarz J.L., Heidrich B., Glorius F. Three-component, interrupted radical Heck/allylic substitution cascade involving unactivated alkyl bromides // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 22. P. 10173–10183. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c03239>
24. Ikeda Y., Nakamura T., Yorimitsu H., Oshima K. Cobalt-catalyzed Heck-type reaction of alkyl halides with styrenes // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 23. P. 6514–6515. <https://doi.org/10.1021/ja0262961>
25. Cao H., Jiang H., Feng H., Kwan J.M.C., Liu X., Wu J. Photo-induced decarboxylative Heck-type coupling of unactivated aliphatic acids and terminal alkenes in the absence of sacrificial hydrogen acceptors // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 47. P. 16360–16367. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11218>
26. Rouquet G., Robert F., Méreau R., Castet F., Landais Y. Allylsilanes in “tin-free” oximation, alkenylation, and allylation of alkyl halides // Chem. Eur. J. 2011. V. 17. P. 13904–13911. <https://doi.org/10.1002/chem.201101842>
27. Chaambi A., Kurtay G., Abderrahim R., Robert F., Landais Y. Aryl radical-mediated alkenylation of alkyl halides // Helv. Chim. Acta. 2019. V. 102. № 8. P. e1900140. <https://doi.org/10.1002/hlca.201900140>
28. Fokin A.A., Kushko A.O., Kirij A.V., Yurchenko A.G., Schleyer P.v.R. Direct transformations of ketones to  $\gamma$ -unsaturated thiols via [2,3]-sigmatropic rearrangement of allyl sulfinyl carbanions: a combined experimental and computational study // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 10. P. 2984–2995. <https://doi.org/10.1021/jo991672e>
29. Danilin A.A., Purygin P.P., Makarova N.V., Zemtsova M.N., Moiseev I.K. C- and O-Alkylation with  $\alpha$ -haloketones of the adamantane series // Russ. J. Org. Chem. 2001. V. 37. № 1. P. 56–61. <https://doi.org/10.1023/A:1012321316491>
30. Самохина М.Г. Скелетные превращения насыщенных углеводородов под действием галогенидов алюминия, полученных *in situ* // Автореферат дис. к.х.н. Ин-т нефтехимии и катализа АН РБ. Уфа. 2003. С. 17–20.
31. Kozhushkov S.I., Yufit, D.S., Boese, R., Bläser D., Schreiner P.R., de Meijer A. Conformational studies on oligosubstituted adamantane derivatives –

- structural features of tetravinyl-, tetracyclopropyl-, and tetraisopropyladamantane // *Eur. J. Org. Chem.* 2005. № 7. P. 1409–1415. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400731>.
32. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маликов А.И., Джемилев У.М. Алкилирование адамантана алкилгалогенидами, катализируемое комплексами рутения // *Нефтехимия*. 2006. Т. 46. № 3. P. 181–185 [*Khusnutdinov R.I., Schchadneva N.A., Malikov A.I., Dzhemilev U.M.* Alkylation of adamantane with alkyl halides catalyzed by ruthenium complexes // *Petrol. Chemistry*. 2006. V. 46. № 3. P. 159–163. <https://doi.org/10.1134/S0965544106030030>].
33. Harmana D.G., Blanksby S.J. Investigation of the gas phase reactivity of the 1-adamantyl radical using a distonic radical anion approach // *Org. Biomol. Chem.* 2007. V. 5. № 21. P. 3495–3503. <https://doi.org/10.1039/B711156H>
34. Fokin A.A., Butova E.D., Chernish L.V., Fokina N.A., Dahl J.E.P., Carlson R.M.K., Schreiner P.R. Simple preparation of diamondoid 1,3-dienes via oxetane ring opening // *Org. Lett.* 2007. V. 9. № 13. P. 2541–2544. <https://doi.org/10.1021/ol070920n>
35. Klaić L., Alešković M., Veličković J., Mlinarić-Majerski K. Carbenes in polycyclic systems: generation and fate of potential adamantane-1,3-dicarbenes // *J. Phys. Org. Chem.* 2008. V. 21. P. 299–305. <https://doi.org/10.1002/poc.1319>
36. Luc G., Vroni H., Titus. 2,2-Divinyladamantane: a new substrate for the modification of silicon surfaces // *Tetrahedron*. 1998. V. 54. № 39. P. 11899–11906. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(98\)83047-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(98)83047-0)
37. Jasiński M., Mlostoń G., Stolarski M., Costa W., Domínguez M., Reissig H.-U. Reactions of cycloaliphatic thioketones and their oxo analogues with lithiated methoxyallene: a new approach to vinylthiiranes // *Chem. Asian J.* 2014. V. 9. № 9. P. 2641–2648. <https://doi.org/10.1002/asia.201402547>
38. Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климочкин Ю.Н. Реакции содержащих полициклический фрагмент  $\gamma$ -сультонов // *Журн. органической химии*. Т. 53. № 3. С. 330–337 [*Leonova M.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Y.N.* Reactions of  $\gamma$ -sultones containing a polycyclic fragment // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. V. 53. P. 326–334. <https://doi.org/10.1134/S1070428017030034>].
39. Савельева С.А., Леонова М.В., Баймуратов М.Р., Климочкин Ю.Н. Синтез и превращения арилзамещенных алкенов адамантанового ряда // *Журн. органической химии*. 2018. Т. 54. № 7. С. 994–1000 [*Savel'eva S.A., Leonova M.V., Baimuratov M.R., Klimochkin Yu.N.* Synthesis and transformations of aryl-substituted alkenes of the adamantane series // *Russ. J. Org. Chem.* 2018. V. 54. № 7. P. 996–1002. <https://doi.org/10.1134/S1070428018070047>].
40. Endo Yasuyuki, Yoshimi Tomohiro, Ohta Kiminori, Suzuki Tomoharu, Ohta Shigeru. Potent estrogen receptor ligands based on bisphenols with a globular hydrophobic core // *J. Med. Chem.* 2005. V. 48. № 12. P. 3941–3944. <https://doi.org/10.1021/jm050195r>
41. Шадрикова В.А., Головин Е.В., Кузнецова Е.А., Ростова М.Ю., Климочкин Ю.Н. Синтез замещенных 1-[2-(адамантан-1-ил)этил]пиперидинов // *Журн. органической химии*. 2016. Т. 52. № 10. С. 1461–1470 [*Shadrikova V.A., Golovin E.V., Kuznetsova E.A., Rostova M.Y., Klimochkin Y.N.* Synthesis of substituted 1-[2-(adamantan-1-yl)ethyl]piperidines // *Russ. J. Org. Chem.* 2016. V. 52. № 10. P. 1452–1462. <https://doi.org/10.1134/S1070428016100146>].
42. Kamijo Shin, Kamijo Kaori, Maruoka Kiyotaka, Murafuji Toshihiro. Aryl ketone catalyzed radical allylation of C(sp<sup>3</sup>)-H bonds under photoirradiation // *Org. Lett.* 2016. V.18. № 24. P. 6516–6519. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.6b03586>
43. Qin T., Cornella J., Li Chao, Malins L.R., Edwards J.T., Kawamura Sh., Maxwell B.D., Eastgate M.D., Baran P.S. A general alkyl-alkyl cross-coupling enabled by redox-active esters and alkylzinc reagents // *Science*. 2016. V. 352. № 6287. P. 801–805. <https://doi.org/10.1126/science.aaf6123>
44. Liu J.-T., Jang Y.-J., Shih Y.-K., Hu S.-R., Chu C.-M., Yao C.-F. Novel synthesis of alkenes via triethylborane-induced free-radical reactions of alkyl iodides and  $\beta$ -nitrostyrenes // *J. Org. Chem.* 2001. V. 66. № 18. P. 6021–6028. <https://doi.org/10.1021/jo010213m>
45. Muthyala R.S., Sheng S., Carlson K.E., Katzenellenbogen B.S., Katzenellenbogen J.A. Bridged bicyclic cores containing a 1,1-diarylethylene motif are high-affinity subtype-selective ligands for the estrogen receptor // *J. Med. Chem.* 2003. V. 46. № 9. P. 1589–1602. <https://doi.org/10.1021/jm0204800>
46. Min J., Guillen V.S., Sharma A., Zhao Y., Ziegler Y., Gong P., Mayne C.G., Srinivasan S., Kim S.H., Carlson K.E., Nettles K.W., Katzenellenbogen B.S., Katzenellenbogen J.A. Adamantyl antiestrogens with novel side chains reveal a spectrum of activities in suppressing estrogen receptor mediated activities in breast cancer cells // *J. Med. Chem.* 2017. V. 60. № 14. P. 6321–6336. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.7b00585>
47. Miyashita K., Minagawa M., Ueda Y., Tada Y., Hoshino N., Imanishi T. Oxiranes having an acridane structure as a novel chemiluminescent precursor: synthesis and chemiluminescent studies // *Tetrahedron*. 2001. V. 57. № 16. P. 3361–3367. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)00216-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)00216-2)

48. *Timothée C., Margherita Z., Alessio R., Nadeem S., Fabio J., Daniele L.* Aminoalkyl radicals as halogen-atom transfer agents for activation of alkyl and aryl halides // *Science*. 2020. V. 367. № 6481. P. 1021–1026. <https://doi.org/10.1126/science.aba2419>
49. *Cao H., Kuang Y., Shi X., Wong K.L., Tan B.B., Kwan J.M.C., Liu X., Wu J.* Photoinduced site-selective alkenylation of alkanes and aldehydes with aryl alkenes // *Nat. Commun.* 2020. № 11. Article № 1956. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15878-6>
50. *Amaoka Yuuki, Nagatomo Masanori, Watanabe Mizuki, Tao Keisuke, Kamijo Shin, Masayuki Inoue.* Photochemically induced radical alkenylation of C(sp<sup>3</sup>)-H bonds // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. P. 4339–4345. <https://doi.org/10.1039/C4SC01631A>
51. *Veljковић J., Uzelac L., Molčanov K., Mlinarić-Majerski K., Kralj M., Wan P., Basarić N.* Sterically Congested Adamantyl-naphthalene Quinone Methides // *J. Org. Chem.* 2012. 77. 10. 4596–4610. <https://doi.org/10.1021/jo3002479>
52. *Harvey B.G., Harrison K.W., Davis M.C., Chafin A.P., Baca J., Merriman W.W.* Molecular design and characterization of high-cetane alkyl diamondoid fuels // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 12. P. 10171–10178. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01865>
53. *Kovalev V., Shokova E., Shmailov A., Vatsouro I., Tafeenko V.* Self-Acylation of 1-adamantylacetic acid in trifluoroacetic anhydride medium: a route to 2,4-bis(1-adamantyl)acetoacetic acid and its derivatives // *Eur. J. Org. Chem.* 2010. V. 2010. P. 3754–3761. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201000312>
54. *Santiago A.N., Basso S.M., Toledo C.A. Rossi R.A.* Reactions of 1-haloadamantanes and ethylmercury chloride with nitronate anions by the S<sub>RN</sub>1 mechanism // *New J. Chem.* 2005. V. 29. P. 875–880. <https://doi.org/10.1039/B418305C>
55. *Nishimoto Y., Kajioka M., Saito T., Yasuda M., Baba A.* Direct coupling of alcohols with alkenylsilanes catalyzed by indium trichloride or bismuth tribromide // *Chem. Commun.* 2008. № 47. P. 6396–6398. <https://doi.org/10.1039/B816072D>
56. *Guo J.-Yu., Guan T., Tao J.-Yu., Zhao K., Loh T.-P.* Stereoselective C(sp<sup>2</sup>)-H alkylation of enamides with unactivated aliphatic carboxylic acids via decarboxylative cross-coupling reactions // *Org. Lett.* 2019. V. 21. № 20. P. 8395–8399. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03169>
57. *Pratsch G., Lackner G.L., Overman L.E.* Constructing quaternary carbons from N-(Acyloxy)phthalimide precursors of tertiary radicals using visible-light photocatalysis // *J. Org. Chem.* 2015. V. 80. № 12. P. 6025–6036. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00795>
58. *Armstrong R.J., Niwetmarin W., Aggarwal V.K.* Synthesis of functionalized alkenes by a transition-metal-free Zweifel coupling // *Org. Lett.* 2017. V. 19. № 10. P. 2762–2765. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b01124>
59. *Matsuoka S.-i., Ogiwara N., Ishizone T.* Formation of alternating copolymers via spontaneous copolymerization of 1,3-dehydroadamantane with electron-deficient vinyl monomers // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 27. P. 8708–8709. <https://doi.org/10.1021/ja062157i>
60. *Ishizone T., Matsuoka S.-i., Sakai S., Harada W., Tajima H.* Synthesis of poly(1,3-adamantane)s by cationic ring-opening polymerization of 1,3-dehydroadamantanes // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 19. P. 7069–7071. <https://doi.org/10.1021/ma048925c>
61. *van Reenen A.J., Mathias L.J., Coetzee L.* Polymerization of olefins with bulky substituents. 1. Homo- and copolymerization of 3-(1-adamantyl)propene // *Polymer*. 2004. V. 45. № 3. P. 799–804. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.12.005>
62. *Kobayashi S., Kataoka H., Ishizone T., Kato Toshinori, Ono T., Kobukata S., Arimoto K., Ogi H.* Synthesis of well-defined random and block copolymers of 2-(1-adamantyl)-1,3-butadiene with isoprene via anionic polymerization // *React. Funct. Polym.* 2009. V. 69. № 7. P. 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.12.010>
63. *Han Dong Wan, Moore J.A.* Synthesis and characterization of adamantane-containing poly(enaminonitriles) // *Polymer*. 2009. V. 50. № 12. P. 2551–2557. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.04.014>
64. *Robello D.R.* Moderately high refractive index, low optical dispersion polymers with pendant Diamondoids // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 127. № 1. P. 96–103. <https://doi.org/10.1002/app.37802>
65. *Климочкин Ю.Н., Багрий Е.И., Коржев И.Р., Вологин М.Ф.* Алкенилирование 1-адамантанола изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты // *Нефтехимия*. 2001. Т. 41. № 1. С. 34–35 [Klimochkin Yu.N., Korzhev I.R., Vologin M.F., Bagrii E.I. Alkenylation of 1-adamantanol with isopropyl alcohol in the presence of sulfuric acid // *Petrol. Chemistry*. 2001. V. 41. № 1. P. 30–31].
66. *Inomata S., Matsuoka S.-i., Sakai S., Tajima H., Ishizone T.* Ring-opening polymerizations of 1,3-dehydroadamantanes: synthesis of novel thermally stable poly(1,3-adamantane)s // *Macromolecules*. 2012. V. 45. № 10. P. 4184–4195. <https://doi.org/10.1021/ma300395s>
67. *Inomata S., Harada Y., Nakamura Y., Uehara Y., Ishizone T.* Cationic ring-opening polymerization of novel 1,3-dehydroadamantanes with various alkyl substituents: Synthesis of thermally stable poly(1,3-

- adamantane)s // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2013. V. 51. P. 4111–4124. <https://doi.org/10.1002/pola.26820>.
68. *Tyborski C., Gillen R., Fokin A.A., Koso T.V., Fokina N.A., Hausmann H., Rodionov V.N., Schreiner P.R., Thomsen C., Maultzsch.* Electronic and vibrational properties of diamondoid oligomers // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 48. P. 27082–27088. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07666>
69. *Spohn M., Alkahtani M.H.A., Leiter R., Qi H., Kaiser U., Hemmer P., Ziener U.* Poly(1-vinyladamantane) as a template for nanodiamond synthesis // *ACS Appl. Nano Mater.* 2018. V. 1. № 11. P. 6073–6080. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b01238>
70. *Goseki R., Miyai S., Uchida S., Ishizone T.* Polymerizability of exomethylene monomers based on adamantyl frameworks // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. № 25. P. 3602–3611. <https://doi.org/10.1039/D1PY00500F>
71. *Friebel J., Ender C.P., Mezger M., Wagner M., Wagener K.B., Weil T.* Synthesis of precision poly(1,3-adamantylene alkylene)s via acyclic diene metathesis polycondensation // *Macromolecules.* 2019. V. 52. № 12. P. 4483–4491. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00294>
72. *Rojas G., Inci B., Wei Y., Wagener K.B.* Precision polyethylene: changes in morphology as a function of alkyl branch size // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 47. P. 17376–17386. <https://doi.org/10.1021/ja907521p>
73. *Shubina T.E., Gunchenko P.A., Yurchenko A.G., Schreiner P.R., Butova E.D., Fokin A.A.* Structure and transformations of 1-alkyladamantane radical-cations // *Theor. Exp. Chem.* 2002. V. 38. № 1. P. 8–14. <https://doi.org/10.1023/A:1015303102214>
74. *Fokin A.A., Schreiner P.R.* Selective alkane transformations via radicals and radical cations: insights into the activation step from experiment and theory // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. № 5. P. 1551–1594. <https://doi.org/10.1021/cr000453m>
75. *Fokin A.A., Tkachenko B.A., Gunchenko P.A., Gusev D.V., Schreiner P.R.* Functionalized nanodiamonds. Part I. An experimental assessment of diamondane and computational predictions for higher diamondoids // *Chemistry – A European J.* 2005. V. 11. № 23. P. 7091–7101. <https://doi.org/10.1002/chem.200500031>
76. *Candian A., Bouwman J., Hemberger P., Bodi A., Tielens A.G.G.M.* Dissociative ionisation of adamantane: a combined theoretical and experimental study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 5399–5406. <https://doi.org/10.1039/C7CP05957D>
77. *Новиковский А.А., Гунченко П.А., Приходченко П.Г., Сергучев Ю.А., Шрайнер П.Р., Фокин А.А.* Сравнительный теоретический и экспериментальный анализ углеводородных  $\sigma$ -катион-радикалов // *Журн. органической химии.* 2011. Т. 47. № 9. С. 1276–1282 [*Novikovskii A.A., Gunchenko P.A., Fokin A.A., Prikhodchenko P.G., Serguchev Yu.A., Schreiner P.R.* Comparative theoretical and experimental analysis of hydrocarbon  $\sigma$ -radical cations. *Russ. J. Org. Chem.* 2011. V. 47. № 9. P. 1293–1299. <https://doi.org/10.1134/S1070428011090053>]
78. *Steinmann S.N., Wodrich M.D., Corminboeuf C.* Overcoming systematic DFT errors for hydrocarbon reaction energies // *Theor. Chem. Acc.* 2010. V. 127. P. 429–442. <https://doi.org/10.1007/s00214-010-0818-3>
79. *Shamov G.A., Budzelaar P.H.M., Schreckenbach G.* Performance of the empirical dispersion corrections to density functional theory: thermodynamics of hydrocarbon isomerizations and olefin monomer insertion reactions // *J. Chem. Theory Comput.* 2010. V. 6. № 2. P. 477–490. <https://doi.org/10.1021/ct9005135>
80. *Abboud J.-L.M., Alkorta I., Dávalos J.Z., Koppel I.A., Koppel I., Lenoir D., Martínez S., Mishima M.* The thermodynamic stability of adamantylideneadamantane and its proton- and electron-exchanges. comparison with simple alkenes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2016. V. 89. № 7. P. 762–769. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20160026>
81. *Kekišev O., Kaljurand I., Toom, L., Lenoir D., Burk P., Järv J.* Effect of strain on gas-phase basicity of (*E*)-1-methyl-2-(1-methyl-2-adamantylidene)adamantane // *J. Phys. Org. Chem.* 2015. V. 28. P. 447–451. <https://doi.org/10.1002/poc.3435>
82. *Wu J.I., Hommes N.J.R.v.E., Lenoir D., Bachrach S.M.* The quest for a triplet ground-state alkene: highly twisted C=C double bonds // *J. Phys. Org. Chem.* 2019. V. 32. P. e3965. <https://doi.org/10.1002/poc.3965>
83. *Bachrach S.M.* Tetrasubstituted bisadamantylidenes—highly twisted alkenes // *J. Phys. Org. Chem.* 2018. V. 31. P. e3840. <https://doi.org/10.1002/poc.3840>
84. *Zhuk T.S., Koso T., Pashenko A.E., Hoc N.T., Rodionov V.N., Serafin M., Schreiner P.R., Fokin A.A.* Toward an understanding of diamond  $sp^2$ -defects with unsaturated diamondoid oligomer models // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 20. P. 6577–6586. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01555>
85. *Tyborski C., Hückstaedt T., Gillen R., Otto T., Fokina N.A., Fokin A.A., Schreiner P.R., Maultzsch J.* Vibrational signatures of diamondoid dimers with large intramolecular London dispersion interactions // *Carbon.* 2020. V. 157. P. 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.014>
86. *Baimuratov M.R., Leonova M.V., Shiryayev V.A., Klimochkin Yu.N.* Synthesis of sterically hindered

- allyl thiocyanates: kinetic and DFT studies of their rearrangement // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. № 48. P. 5317–5320. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.10.059>
87. *Islam S.M. and Poirier R.A.* Addition Reaction of adamantylideneadamantane with Br<sub>2</sub> and 2Br<sub>2</sub>: a computational study // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 1. P. 152–159. <https://doi.org/10.1021/jp077306d>
88. *Sen A., Mehta G., Ganguly B.* A computational approach towards predicting  $\pi$ -facial selectivity in sterically unbiased olefins: an evaluation of the relative importance of electrostatic and orbital effects // *Tetrahedron.* V. 67. № 20. P. 3754–3762. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.02.022>
89. *Kozuch S., Zhang X., Hrovat D.A., Borden W.T.* Calculations on tunneling in the reactions of noradamantyl carbenes // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 46. P. 17274–17277. <https://doi.org/10.1021/ja409176u>
90. *Борисов Ю. А., Багрий Е.И., Колбановский Ю.А., Максимов А.Л.* Теоретическое изучение механизма реакции каталитического алкилирования адамантана продуктами крекинга 2,2,4-триметилпентана // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 1. С. 64–68. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010064> [*Bagrii E.I., Borisov Y.A., Kolbanovskii Y.A., Maksimov A.L.* Theoretical study of the mechanism of catalytic alkylation of adamantane with 2,2,4-trimethylpentane cracking products. *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. P. 66–70. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010067>].
91. *Баранов Н.И., Сафир Р.Е., Багрий Е.И., Боженко К.В., Чередниченко А.Г.* Каталитическое алкилирование адамантана пропиленом: квантово-химические расчеты и данные эксперимента // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 5. С. 644–653. <https://doi.org/10.31857/S0028242120050044> [*Baranov N.I., Safir R.E., Bagrii E.I., Bozhenko K.V., Cherednichenko A.G.* Catalytic alkylation of adamantane with propylene: quantum-chemical calculations and experimental data // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. P. 1033–1042. <https://doi.org/10.1134/S0965544120090042>].

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ КАК МОДЕЛИ ПРОДУКТОВ ГИДРОГЕНОЛИЗА ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ УСТАНОВОК ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

© 2022 г. В. В. Корнев<sup>1,\*</sup>, В. П. Томин<sup>1</sup>, О. В. Жданев<sup>1</sup>, В. М. Капустин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва, 119991 Россия

\*E-mail: v.v.korenev@gmail.com

Поступила в редакцию 8 декабря 2021 г.

После доработки 2 февраля 2022 г.

Принято к публикации 9 марта 2022 г.

Работа посвящена изучению коррозии аппаратов предварительной гидроочистки сырья риформинга в результате отложений хлористого аммония и подбору мер химико-технологической защиты оборудования. Были проведены исследования сублимации/десублимации хлористого аммония при разном давлении и температуре в среде, характерной для потоков бензиновых фракций и водородсодержащего газа после реактора гидроочистки установки риформинга на опытных установках. Выявлено, что сверхстехиометрическое содержание хлороводорода в значительной степени (на 30–50°C) снижает температуру десублимации относительно системы, содержащей хлороводород в стехиометрическом соотношении, хлористый аммоний в твердом агрегатном состоянии существует в более широком диапазоне температур и давлений. Введение ПАВ (особенно, высших спиртов) в систему способствует уменьшению адгезии и изменению кристаллического строения солевых отложений, несмотря на то, что избыточное (сверхстехиометрическое) содержание хлороводорода стабилизирует твердую фазу, а также может быть использовано для снижения проблем солеотложения. Предложены методы химико-технологической защиты с использованием водорастворимых ингибиторов коррозии при помощи автоматизированной системы контроля хлорорганических соединений (ХОС) в поточном режиме.

**Ключевые слова:** гидроочистка, риформинг, хлорид аммония, хлорорганические соединения, коррозия, химико-технологическая защита оборудования

**DOI:** 10.31857/S0028242122020034, **EDN:** ERCZZI

В Российской Федерации, а также и некоторых других нефтедобывающих странах периодически возникает проблема попадания хлорорганических соединений (далее – ХОС) в систему трубопроводов и на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ). Так, например, попадание ХОС в магистральный трубопровод «Дружба» в 2019 г. привело к значительным проблемам, связанным с транспортировкой и переработкой данной нефти.

Известными проблемами гидроочистки сырья риформинга является сопутствующий гидрогенолиз ХОС и азоторганических соединений, в результате которого образуются хлористый водород

и аммиак [1], что приводит к усиленной коррозии оборудования и образованию отложений хлористого аммония. Физико-химическое поведение описанных продуктов гидрогенолиза и продукта их взаимодействия – хлористого аммония – в условиях процесса гидроочистки и риформинга описано в литературе недостаточно [2]. Схожая проблема была исследована в работе [3], но полученные данные требуют уточнения в условиях реальной установки гидроочистки.

Совместное воздействие сероводорода, хлористого водорода и воды вызывает интенсивное разрушения сталей, причем наблюдается синергети-

ческий эффект в действии перечисленных веществ [4]. С этим связана высокая скорость коррозии аппаратов воздушного охлаждения, участков трубопроводов после сужений (диафрагм, запорной арматуры), в которых наблюдается сброс давления. Наиболее эффективным способом борьбы с коррозией такого рода является реализация комплекса мер химико-технологической защиты, важнейшая из которых – применение реагентов-ингибиторов коррозии. Для каждой конкретной установки должна быть разработана своя индивидуальная программа защиты оборудования в зависимости от конкретных условий [5]. Детали системы химико-технологической защиты и конкретная дозировка реагентов определяются непосредственно на НПЗ на основании технологических особенностей установки и результатов опытно-промышленного пробега.

Стандартно химико-технологическая защита от коррозии оборудования установок гидроочистки сырья включает в себя следующее [6–8].

1) *Постоянную подачу в шлемовые линии отпарных колонн водорастворимого ингибитора коррозии в виде раствора в паровом конденсате.* Водорастворимая форма ингибитора обычно выбирается для возможности его удаления вместе с промывочной водой и минимизации попадания входящих в его состав азотистых соединений в катализаторный блок риформинга, где последние могут дезактивировать кислотные центры катализатора риформинга и снижать его активность. Подача реагента осуществляется в шлемовый трубопровод до аппаратов воздушного охлаждения; точка подачи определяется непосредственно на установке – исходя из особенностей расположения трубопроводов и площадок обслуживания. Рекомендуется располагать точки ввода ингибитора коррозии на горизонтальном участке на удаленности не менее 6 диаметров шлемового трубопровода по ходу движения потока от изменения конфигурации (отводов, переходов, загибов и т.д.). Для достижения максимального эффекта подача ингибитора в виде раствора в паровом конденсате осуществляется через распылительные форсунки.

2) *Мониторинг состояния коррозионной защиты должен включать в себя как прямые, так и косвенные методы оценки коррозионной ситуации.*

Прямые методы – установка коррозионных зондов и оценка скорости коррозии по образцам свидетелям; периодическое проведение толщинометрии.

Косвенные методы – определение на постоянной основе следующих показателей качества воды из рефлюксных емкостей отпорных колонн: pH, содержание растворенного железа, содержание ионов аммония, содержание ионов хлора.

В системе установки риформинга наблюдается постоянное присутствие хлористого аммония в технологических потоках блока предварительной гидроочистки. Термическое поведение чистого хлорида аммония достаточно хорошо изучено [9]. Ранее было показано [3], что при температуре ниже 340°C и избыточном давлении 1.5–3.0 МПа частицы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  становятся стабильными и наличествуют в газовой (паровой) фазе в виде мелкодисперсного аэрозоля. Однако, применение ингибиторов отложений хлористого аммония в реальных условиях, когда присутствует сверхстехиометрическое содержание хлороводорода, значительно затруднено.

Цель работы – изучение фазового равновесия систем, содержащих хлористый аммоний, хлористый водород, воду и углеводороды, применительно к реально существующим условиям гидроочистки сырья риформинга и подбор наиболее подходящую химико-технологическую защиту.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования сублимации/десублимации хлористого аммония при разном давлении и температуре в среде, характерной для потоков бензиновых фракций и водородсодержащего газа после реактора гидроочистки установки риформинга проводили на специально разработанной опытной установке (рис. 1). Сублимацию исследовали в токе водородсодержащего газа (81 об. %  $\text{H}_2$  с примесью метана, этана и других углеводородов). Конструкция установки позволяла насыщать газ, подаваемый в систему, парами воды, либо обезвоживать его с помощью цеолитов. Сепаратор с водой снабжен рубашкой, подключенной к термостату, для создания нужной температуры внутри сосуда. Конструкция установки позволяла варьировать влажность газа от 2 до 300 ppm. Для осушки применяли цеолит NaX (ТУ 2163-077-05766575-99 с изм. 1–7).

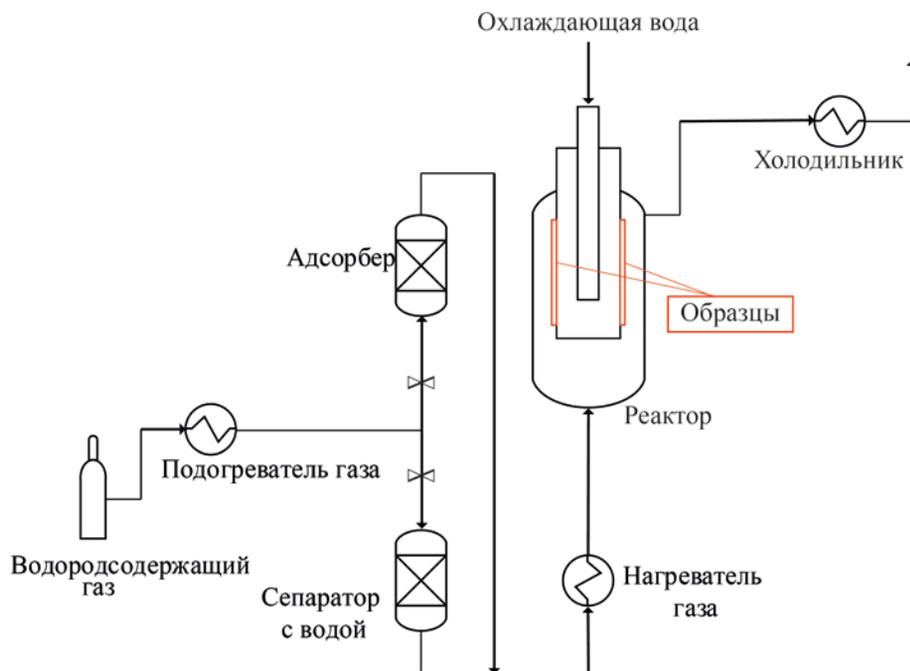


Рис. 1. Схема микроустановки по изучению процесса сублимации хлористого аммония.

Трубчатая реакционная колонна («реактор») установки функционально подобна конструкции теплообменных аппаратов и снабжена съёмными пластинами (рис. 2) для измерения сублимации хлористого аммония. По длине колонны создавали градиент температур, который контролировали 11 термопарами, расположенными по длине реактора. Навеску хлорида аммония помещали на нижние тарелки колонны. Затем газ-носитель с заданной влажностью подавали в нижнюю часть колонны. Систему выдерживали до наступления равновесия, после чего фиксировали распределение температур по длине колонны (рис. 3). Образовавшийся сублимированный хлорид аммония собирали и взвешивали. По распределению кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  устанавливали температуры начала и конца сублимации/десублимации. Для изучения морфологии кристаллов хлорида аммония применяли методы оптической микроскопии (прибор МБС-10).

Было изучено влияние действия ПАВ на процессы кристаллизации сублимированного хлористого аммония, приводящего к изменению его физико-химических свойств. Для этого в навеску соли вносили расчетное количество веществ, обладающих поверхностной активностью: азот- и кисло-

родсодержащие органические соединения различной природы и состава:

- коммерческий азотсодержащий ингибитор 1;
- коммерческий азотсодержащий ингибитор 2;
- высшие спирты (фракция  $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ );

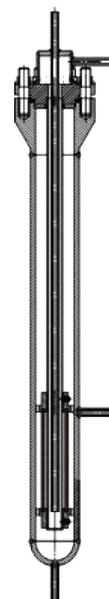
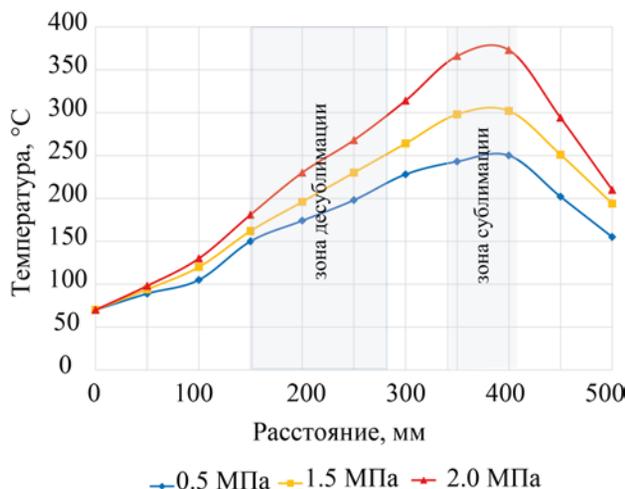


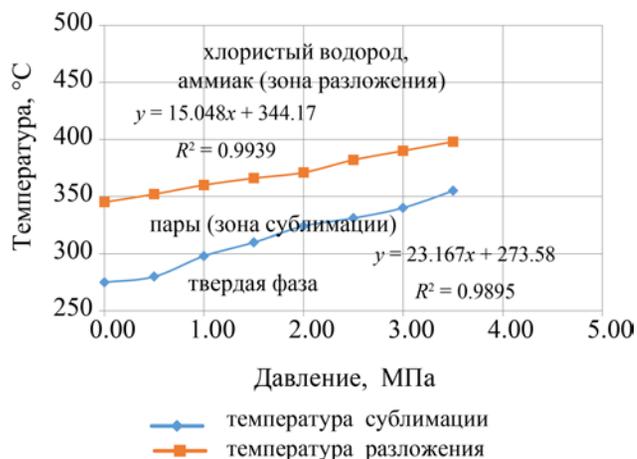
Рис. 2. Эскиз реактора для изучения процесса сублимации хлористого аммония.



**Рис. 3.** Распределение зон сублимации и десублимации по длине реактора при отсутствии влаги в газе («сухая» система).

- кубовые остатки производства бутиловых спиртов производства АО «АНХК» (КОБС);
- фенол (ТУ 6-09-40-3245-90, производитель АО «ЛенРеактив», ч.д.а.);
- 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол технический (производитель АО «СНХЗ», ТУ 38.5901237-90 с изм. 4–9);
- 1,2-дигидроксibenзол (производитель Sigma-Aldrich, чистота  $\geq 99\%$ ).

Для количественной оценки влияния различных ПАВ на процесс десублимации хлористого аммония в зону десублимации были установлены металлические пластины из стали марки Ст-3 с подготовленной поверхностью (пластины промывали этиловым спиртом, шлифовали наждачной бумагой М28/Н-2 по ГОСТ 3647-80). Пластинам присваивали номера и измеряли их массы. Каждую пластину помещали в зону десублимации реактора опытной установки. После проведения эксперимента пластины взвешивали, методом однократного встряхивания с них удаляли хлористый аммоний, и снова взвешивали. Отношение потери массы десублимированного  $\text{NH}_4\text{Cl}$  к его массе после встряхивания пластины выражали в процентах, что и служило показателем воздействия ПАВ на прочность «сцепления» кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с поверхностью металла пластины.



**Рис. 4.** Зависимость температуры начала сублимации и разложения хлористого аммония от давления ( $R^2$  – среднеквадратическое отклонение).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований изучали зависимость температур начала возгонки и разложения хлористого аммония от давления. На основании полученных данных была построена зависимость фазового состояния  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от температуры и давления в водородной среде в условиях сверхстехиометрического содержания хлористого водорода (рис. 4).

Установлено, что температура начала сублимации увеличивается при повышении давления в системе. Соответственно, снижение температуры и давления в теплообменных аппаратах вследствие конденсации углеводородов в потоках после реактора гидроочистки, содержащих в себе пары хлористого аммония, должно приводить к его десублимации и выделению в виде твердой фазы. Кроме того, существует эффект снижения давления, обусловленный уменьшением диаметра трубок теплообменника (эффект Вентури) вследствие забивки хлористым аммонием, что ускоряет дальнейшую десублимацию хлористого аммония, давая эффект положительной обратной связи.

Для определения вклада влияния паров воды на сублимацию/десублимацию  $\text{NH}_4\text{Cl}$  была поставлена серия экспериментов при различной влажности в реакционной колонне. Минимальная влажность составила 2 ppm воды. Такое состояние системы условно назвали «сухое». Для случая «влажной»

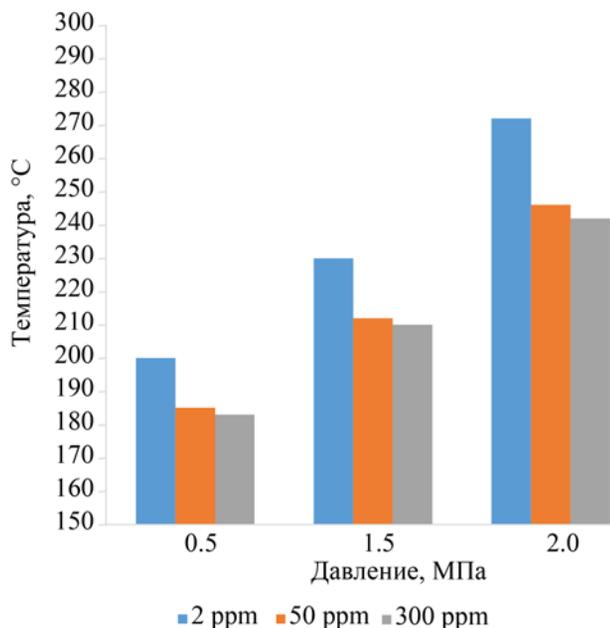


Рис. 5. Зависимость температуры сублимации хлористого аммония от давления и влажности.

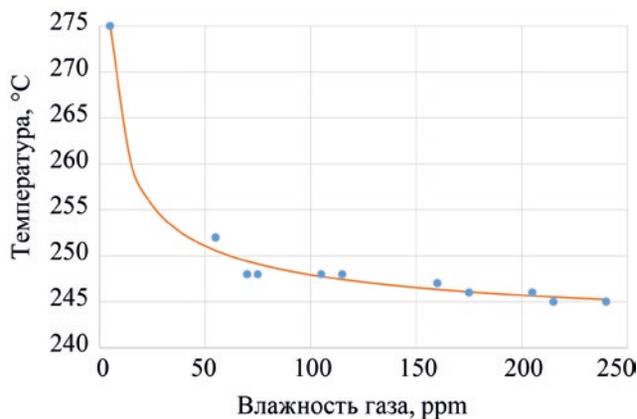


Рис. 6. Влияние влажности системы на сублимацию хлористого аммония при 2.0 МПа.

системы, соответствующей условиям равновесного содержания влаги в углеводородном сырье при контакте с конденсированной водой в условно нормальных условиях технологических трубопроводов и емкостного оборудования, принимали влажность более 100 ppm.

Изучение морфологии кристаллов NH<sub>4</sub>Cl при сублимации/десублимации в «сухой» системе показало, что в этом случае образуются более крупные кристаллы хлористого аммония, сосредоточенные большими скоплениями на поверхности тарелок колонны. Для «влажной» системы кристаллы NH<sub>4</sub>Cl имели мелкокристаллическую структуру, рассредоточенные тонким слоем, причем площадь покрытия была на 15–30% больше, чем в «сухой» системе.

На основании статистической обработки измерений была построена зависимость процесса сублимации NH<sub>4</sub>Cl от температуры при трех различных давлениях, характерных для процесса гидроочистки сырья риформинга, при стехиометрическом и сверхстехиометрическом содержании хлористого водорода (рис. 5). Установлено, что введение паров воды в систему вызывает снижение температуры сублимации хлористого аммония во

всем диапазоне исследованных давлений [3]. Вероятно, этот эффект может быть связан с ионным действием диполей воды на молекулы хлорида аммония и гидролизом:



Для давления 2 МПа была построена зависимость температуры десублимации хлористого аммония от влажности в реакционной колонне (рис. 6).

Видно, что влажность свыше 30–40 ppm вызывает значительное снижение температуры сублимации хлористого аммония. Это имеет очень важное технологическое значения для установок гидроочистки. В результате статистической обработки результатов получена следующая эмпирическая зависимость температуры десублимации от влажности газа:

$$T_d = \frac{100H^{0.46}}{0.4167H^{0.46} - 0.1113},$$

где  $T_d$  – температура десублимации, °C,  $H$  – влажность газа, ppm.

Эмпирическое уравнение объясняет экспериментальные данные с коэффициентом детерминации 0.9919, что свидетельствует о хорошем качестве аппроксимации.

С целью установления возможности контроля десублимации хлористого аммония было изучено влияние ПАВ на процессы кристаллизации сублимированного NH<sub>4</sub>Cl и изменение его физико-хими-

**Таблица 1.** Потеря массы хлорида аммония

Реагент	Потеря массы отложений NH <sub>4</sub> Cl, %
Без реагентов	3
Коммерческий ингибитор 1 (азоторганические соединения)	56
Коммерческий ингибитор 2 (азоторганические соединения)	47
Высшие спирты (C <sub>6</sub> –C <sub>18</sub> )	90
КОБС (кубовые остатки от производства бутиловых спиртов)	85
Фенол	70
4-Метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-фенол	68
1,2-Дигидроксibenзол	82

ческих свойств. Было установлено, что сублимация хлористого аммония в присутствии ПАВ приводит к изменению формы кристаллов, зоны кристаллизации и адгезии кристаллов к металлу и друг к другу.

Результаты потери массы хлористого аммония при введении различных ПАВ приведены в табл. 1. Во всех опытах использовали концентрацию ПАВ 30 ppm на массу соли. Возможно использование и более низких/высоких концентраций реагентов, однако более точный подбор дозировок реагентов целесообразен для условий реальной эксплуатации установок гидроочистки.

Установлено, что некоторые ПАВ способны изменять адгезию кристаллов хлорида аммония между собой и к поверхности металла, то есть обладают диспергирующим действием. Из полученных данных видно, что в условиях присутствия NH<sub>4</sub>Cl изменяются фазовые равновесия компонентов смесей и, что наиболее важно, – фазовые равновесия воды. Исследование систем, содержащих воду и хлорид аммония, показало, что наблюдается снижение точки росы воды на 15°C [3]. При этом дополнительное содержание хлористого водорода и сероводорода практически не оказывает влияния на снижение точки росы для воды. При этом использованная концентрация ПАВ (особенно – не содержащих азот), не превышающая десятков ppm, не способно оказать вредного воздействия на катализаторы риформинга в случае применения этих веществ на блоке предварительной гидроочистки установки риформинга.

Известно, что подобное явление приводит к конденсации воды в теплообменном оборудовании с образованием отдельной водной фазы, насыщен-

ной сероводородом, хлористым водородом, аммиаком и соответствующими солями. Эта водная фаза имеет, как правило, значение водородного показателя менее 3, и обладает значительной коррозионной агрессивностью. Сухой хлористый водород при этом не оказывает заметного коррозионного воздействия на черные и легированные стали [12] по причине отсутствия электролитической среды. Аналогичная ситуация, по наблюдениям авторов, проявляется для хлористого аммония, который в присутствии воды гидролизует и вызывает интенсивную подшламовую язвенную коррозию сталей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований была разработана методика исследования процессов сублимации – десублимации хлористого аммония в условиях максимально приближенных к условиям установки предварительной гидроочистки сырья риформинга. Уточнено влияние условий (давления и температуры) на процессы сублимации – десублимации хлористого аммония. Выявлено, что сверхстехиометрическое содержание хлороводорода в значительной степени снижает величину десублимации относительно системы, содержащей хлороводород в стехиометрическом соотношении, хлористый аммоний в твердом агрегатном состоянии существует в более широком диапазоне температур и давлений. Данные эффекты в свою очередь затрудняют процесс диспергирования хлористого аммония, в том числе – с использованием ингибиторов отложений. Введение ПАВ в систему способствует снижению адгезии и изменению кристаллического строения солевых отложений не-

смотря на избыточное (сверхстехиометрическое) содержание и может быть использовано для снижения проблем солеотложения. При комбинировании предложенных способов с автоматизированной системы контроля ХОС в поточном режиме возможна переработка нефти с высоким содержанием ХОС без значительных модернизаций технологической схемы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Было проведено за счет средств Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коренев Владимир Васильевич – н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1246-043X>

Томин Виктор Петрович, д.т.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6292-1276>

Жданев Олег Валерьевич, к.ф.-м.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5287-4397>

Капустин Владимир Михайлович, д.т.н., проф., зав. кафедрой технологии переработки нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1814-5171>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Treese S.* The origins and fates of chlorides in hydroprocessing units // *Digital Refining*. 2019. Oct. <https://www.digitalrefining.com/article/1002443/the-origins-and-fates-of-chlorides-in-hydroprocessing-units#.YjRWRVByUk>
2. *Erfan M.* Chloride removal in refineries // *Digital refining*. 2011. Mar. <https://www.digitalrefining.com/>

[article/1000407/chloride-removal-in-refineries#.YjRWRVByUk](https://www.digitalrefining.com/article/1000407/chloride-removal-in-refineries#.YjRWRVByUk)

3. *Томин В.П., Кабышев В.А.* Изучение фазовых равновесий хлористого аммония в системах гидроочистки нефтяных фракций // *Нефтепереработка и нефтехимия. научно-технические достижения и передовой опыт*. 2009. № 7. С. 11–15.
4. *Углиз Г.Г., Реву Р.У.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Пер. с англ. Под ред А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1986. 456 с.
5. *Aslam R., Mobin M., Aslam J.* Corrosion inhibitors for refinery industries // *Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors*. 2022. V. 19. P. 385–404. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85405-4.00004-5>
6. *Мураценко М.Г., Камалов К.Г., Хуторянский Ф.М., Цветков А.Л., Анджаев С.С., Воронина Н.А.* Химико-технологическая защита от коррозии оборудования установки гидроочистки дизельного топлива и блока отпарки кислых стоков установки элементарной серы в ООО «РН-КОМСОМОЛЬСКИЙ НПЗ» // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. 2012. № 11. С. 15–17.
7. *Томин В.П., Кабышев В.А.* Изучение проблем процессов солеотложений и коррозии на установках гидроочистки нефтяных фракций // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2009. № 1. С. 45–48.
8. *Колотов В.Ю., Томин В.П., Колыванова Е.М., Крацук С.Г.* Разработка и оптимизация режимов химико-технологической защиты оборудования на установке риформинга в условиях переработки сырья с различным содержанием хлора // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2003. № 8. С. 36–40.
9. *Зайцев П.М., Тавровская А.Я., Подлеская А.В., Портнова Н.Л.* Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Труды НИУИФ. Вып. 240 Лаборатория научно-технической информации. М., 1982. С. 154–168.
10. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилово А.В.* Коррозия и защита от коррозии. Под ред. И.В. Семеновой. М.: Физматлит, 2002. 336 с.

## МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕФТЯНЫХ ЭКСТРАКТОВ И АСФАЛЬТЕНОВ ИЗ ПОРОД ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ ДОМАНИКОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ТАТАРСТАНА

© 2022 г. А. Н. Михайлова<sup>1,2,\*</sup>, Г. П. Каюкова<sup>1,2</sup>, А. В. Вахин<sup>2</sup>, Б. И. Гареев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН,  
г. Казань, Республика Татарстан, 420088 Россия

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Республика Татарстан, 420088 Россия

\*E-mail: stasu07@mail.ru

Поступила в редакцию 18 ноября 2020 г.

После доработки 7 декабря 2021 г.

Принята к публикации 23 марта 2022 г.

В работе представлены результаты сравнительных исследований микроэлементного (МЭ) состава экстрактов и асфальтенов из высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых пород доманиковых отложений Ромашкинского, Первомайского и Муслюмовского месторождений, расположенных в центральной части, на севере и востоке Татарстана. Установлено, что исследованные образцы пород отличаются друг от друга минеральным составом, содержанием и составом органического вещества (ОВ). Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой изучен состав и распределение биогенных, редкоземельных и радиоактивных МЭ в экстрактах, асфальтенах и карбенах-карбоидах, по концентрированию которых все объекты дифференцируются на две группы: первую группу с высоким содержанием всех групп МЭ составляют образцы Муслюмовского месторождения и Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения, вторую группу – образцы с Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения. Аналогичное разделение исследуемых образцов на две группы наблюдается по содержанию керогена и углеводородов в породах, по значениям выхода экстрактов и содержанию в них карбенов-карбоидов. Выявлены высокие корреляционные связи концентрации биогенных МЭ в экстрактах с содержанием в них асфальтенов ( $R^2 = 0.70$ ), редкоземельных и радиоактивных МЭ с содержанием в экстрактах смол, а также с содержанием в породах кальцита ( $R^2 = 0.73$ ). Связь с ОВ не установлена. Показаны существенные отличия в распределении МЭ в экстрактах и асфальтенах, а также разделение доманиковых пород исследованных месторождений по обогащенности МЭ, что, по-видимому, связано с разными источниками их привноса в данные толщи, в том числе глубинным подтоком флюидов.

**Ключевые слова:** доманиковая порода, органическое вещество, экстракт из породы, кероген, асфальтены, структура и состав, микроэлементы

**DOI:** 10.31857/S0028242122020046, **EDN:** ERDNBG

Доманиковые отложения представляют собой тип низкопроницаемых коллекторов со сланцеватой текстурой, индивидуальность которого определяется минералогическим составом – совокупностью кремнистой, карбонатной и глинистой составляющих, повышенным содержанием органического вещества (ОВ) и степенью его катагенетической преобразованности, высокой металло-

носностью пород [1–8]. Данные толщи содержат как легкую сланцевую нефть в низкопроницаемых коллекторах, так и твердое ОВ – кероген, преобразование которого в подвижные нефтяные углеводороды возможно в результате термических воздействий на породу. Наиболее перспективными для добычи сланцевой нефти в России являются баженская свита и доманиковые отложения Волго-

Уральской провинции [6, 7], главной проблемой освоения которых остается поиск технологических решений конвертации нефтяных ресурсов в промышленные запасы. В Татарстане перспективы добычи сланцевой нефти связывают, в первую очередь, с породами доманиковой формации верхнего девона – с семилукским (доманиковым) и с речичким (мендымским) горизонтами. По типу ОВ, его зрелости и термобарическим условиям залегания доманиковые отложения на территории Татарстана считаются нефтепроизводящими [8].

Изучению доманиковых отложений посвящено много работ [3, 9–14], которые внесли большой вклад, главным образом, в понимание литолого-фациального строения, стратификации и геохимии данных пород. Особое внимание в работах [11, 12, 15–17] при решении данных вопросов уделено закономерностям распределения МЭ в сланцах и нефтях различных осадочных бассейнов. Большая часть МЭ в нефти представлена в виде металлоорганических соединений, например V и Ni входят в структуру порфириновых комплексов. Часть МЭ, таких как Cu, Zn, Ge, Au, находятся в нефтях в виде солей органических кислот, а некоторые МЭ, например V, Fe, Na, содержатся в виде коллоидных растворов [16]. Источником МЭ в нефтях является, главным образом, исходное ОВ. МЭ могут поступать в нефть и из нефтевмещающих пород и пластовых вод, а также быть привнесены с глубин по трещиноватым зонам в породах фундамента и осадочного чехла [17]. МЭ, в большинстве своем, содержатся в смолах и асфальтенах, что обусловлено их взаимодействием с пластовыми водами и протеканием процессов осернения и окисления, в результате которых высокомолекулярные соединения обогащаются металлами и галогеновыми соединениями [18]. В работе [19] показано, что асфальтены являются и основными концентраторами литофильных элементов, а данные их микроэлементного состава используются для сравнительного анализа металлогенических характеристик нефтей различных регионов. В связи с перспективами добычи сланцевой нефти из доманиковых отложений представляет интерес изучение распределения МЭ в составе извлекаемой из пород нефти и асфальтенов, так как их присутствие создает много проблем при добыче и переработке углеводородного сырья – снижает качество нефтепродуктов и

оказывает неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

Цель работы – изучение особенностей концентрации и распределения МЭ в нефтяных экстрактах и асфальтенах высокоуглеродистых пород одновозрастных доманиковых отложений из разных зон их формирования на территории Татарстана.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

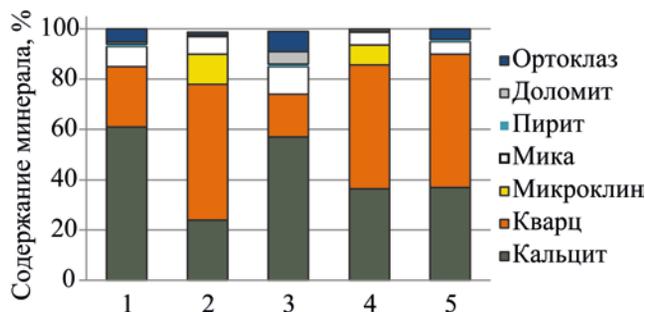
Объектами исследования служили образцы пород из отложений верхнего девона трех месторождений Татарстана – Ромашкинского, Первомайского и Муслюмовского.

В пределах Ромашкинского, одного из крупнейших на территории Татарстана месторождения, приуроченного к вершине Южно-Татарского свода [6], отобраны образцы пород: 1) из интервала глубин 1621–1627 м семилукско-мендымских отложений Сармановской площади; 2) с глубины 1891.7 м Чишминской площади, расположенной в северной части месторождения; 3) из интервала глубин 1712.5–1718.5 м Березовской площади, расположенной в северо-западной части данного месторождения.

Первомайское месторождение приурочено к осевой части Камско-Кинельской системы прогибов на территории Северо-Татарского свода [7]. Образец породы отобран из интервала 1601.2–1607 м отложений семилукского горизонта.

Муслюмовское месторождение нефти расположено в пределах северо-восточного склона Южно-Татарского свода. По карбонатным девонским и нижнекаменноугольным отложениям оно приурочено к бортовой зоне Нижнекамского прогиба Камско-Кинельской системы. Исследован образец породы из семилукско-бурегского горизонта с глубины 1600.4 м.

Минеральный состав образцов пород определяли методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Регистрацию дифракционных спектров валовых проб проводили на автоматическом порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000S на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с длиной волны  $\alpha = 1.54060$  нм (с использованием никелевого монохроматора на дифрагирующем пучке и единичной экспозицией в точке 3 с) и на приборе D2 PHaser Bruker на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с длиной волны  $\alpha = 1.54060$  нм. Обработку



**Рис. 1.** Минеральный состав доманиковых пород разных месторождений: 1 – Муслюмовское месторождение; 2 – Первомайское месторождение; 3 – Сармановская площадь; 4 – Березовская площадь; 5 – Чишминская площадь Ромашкинского месторождения.

дифракционных спектров и диагностику присутствующих кристаллических фаз осуществляли с помощью оригинальной интерактивной компьютерной системы EVA, версия 4.0, предназначенной для исследования осадочных горных пород и почв, и имеющей специализированные базы данных ICDD-2010.

Анализ образцов пород на содержание ОВ выполнен на приборе синхронного термического анализа STA 443 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) с программным обеспечением Netzsch Proteus Thermal Analysis. Условия измерений: окислительная среда (воздух), скорость нагрева – 10°С/мин. Температурный диапазон – от 20 до 1000°С. Обработку кривых ТГ–ДТА осуществляли на компьютере с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus Thermal Analysis. Термический анализ проводили как с исходными образцами пород, так и после их экстракции органическими растворителями.

Экстрагировали образцы пород в аппарате Сокслета на основании методики [20] смесью органических растворителей – хлороформ, толуол, изопропанол, взятых в равных соотношениях.

Для определения группового состава экстрактов проведено осаждение асфальтенов 40-кратным количеством алифатического растворителя *n*-гексана с последующим смывом с фильтра толуолом в аппарате Сокслета, по стандартной методике [21]. Далее мальтены методом жидкостной колоночной хроматографии с использованием предварительно прокаленного при 425°С  $Al_2O_3$  были разделены на: насыщенные углеводороды – элюированием гекса-

ном; ароматические соединения – элюированием толуолом; смолы – вытеснены из адсорбента смесью толуола и изопропилового спирта, взятых в отношении 1:1.

Определение элементного состава (содержание С, Н, N и S) в экстрактах и асфальтенах исследуемых объектов проводили методом сжигания на полуавтоматическом анализаторе CHN-3 при температуре 1000°С.

Микроэлементный состав экстрактов и асфальтенов исследовали на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP Qc (ThermoFisher Scientific, Германия). Навеску исследуемого образца массой 100 мг взвешивали в тefлоновом автоклаве на аналитических весах с точностью 0.1 мг. В автоклав дозаторами добавляли 2 мл концентрированной соляной кислоты (38% HCl, ОСЧ), 1 мл плавиковой кислоты и 1 мл концентрированной азотной кислоты (68% HNO<sub>3</sub>, ОСЧ). Раствор анализировали на масс-спектрометре, предварительно откалиброванном с помощью мультиэлементных стандартов с концентрацией в диапазоне от 1 до 100 ppb каждого элемента. Полученные значения концентраций пересчитывали на исходную концентрацию с учетом пустого образца, навески и разбавления раствором [22].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные образцы пород из семилукских (доманиковых) отложений Ромашкинского, Муслюмовского и Первомайского месторождений, представленные карбонатно-кремнистыми породами, различаются между собой по минеральному составу (рис. 1). Содержание кальцита в породах варьирует от 24 до 61%, содержание кварца – от 17 до 54%.

Наибольшим содержанием кальцита отличаются породы Муслюмовского месторождения (61%) и Сармановской площади Ромашкинского месторождения (57%). Наибольшее содержание кварца (54%) наблюдается в породе Первомайского месторождения, а также высокое – в породах Березовской и Чишминской площадей Ромашкинского месторождения.

Помимо кальцита и кварца в породах присутствуют минералы класса силикатов: мика, микроклин, ортоклаз. В концентрациях до 1% во всех

**Таблица 1.** Состав и содержание ОВ в доманиковых породах и групповой состав экстрактов из пород

№ обр п/п	Потери массы породы <sup>а</sup> , мас. %			Выход экстракта, мас. %	Групповой состав <sup>б</sup> , мас. %				
	200–400°C	400–600°C	ΣОВ		НУ	АС	Смолы	Асф.	Карб.
Муслюмовское месторождение, 1600.4 м									
1	2.07	7.47	9.54	1.92	18.59	19.91	28.45	26.70	6.35
Первомайское месторождение, 1601.2–1607 м									
2	1.92	6.23	8.15	2.56	27.55	29.48	33.14	9.83	–
Ромашкинское месторождение									
Сармановская площадь, 1621–1627 м									
3	0.63	3.56	4.19	0.78	28.61	22.46	27.54	18.18	3.21
Березовская площадь, 1718.5–1724.5 м									
4	2.17	9.56	11.73	1.51	21.74	31.76	29.21	12.62	4.67
Чишминская площадь, 1891.7 м									
5	1.39	4.88	6.27	2.40	22.10	23.57	30.94	23.39	–

<sup>а</sup> Данные термического анализа;

<sup>б</sup> НУ – насыщенные углеводороды; АС – ароматические соединения; Асф. – асфальтены; Карб. – карбены-карбоиды.

образцах пород, за исключением Первомайского месторождения, присутствует пирит. Порода Сармановской площади отличается наибольшим содержанием доломита (5%), в то время как в остальных образцах его содержание не превышает 1%.

Различаются образцы пород и по содержанию ОВ, которое изменяется от 4.19 до 11.73% (табл. 1). Содержание ОВ в породе оценивали методом термического анализа, по потере его массы в температурном интервале 200–600°C. Потери массы в интервале температур 200–400°C характеризуют содержание углеводородов в породе; в интервале 400–600°C – содержание высокомолекулярных углеводородов и керогена [23]. Судя по данным термического анализа, содержание углеводородов в породе изменяется в интервале 0.63–2.17%, содержание высокомолекулярной органики и керогена – от 3.56 до 9.56% (табл. 1). Наибольшее содержание керогена – в породах Березовской площади Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения.

Согласно [24] все исследованные битумоиды по величине битумоидного коэффициента ( $\beta = (ХБА/С_{орг}) \times 100\%$ ) со значениями менее 20%,

являются сингенетичными, то есть образованными во вмещающей породе и не мигрировавшими из нее, что согласуется в данными работы [25].

Ввиду различного содержания углеводородов в породах, исследованные образцы отличаются выходами нефтяных экстрактов и их групповым составом. Наибольшие значения выхода экстрактов – из пород Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения, которые по минеральному составу характеризуются наибольшим содержанием кварца. В пределах Ромашкинского месторождения отмечается тенденция увеличения выхода экстрактов из пород по мере увеличения глубины их залегания.

Наибольшие отличия в групповом составе экстрактов из пород наблюдаются в содержании насыщенных углеводородов и асфальтенов. Наибольшее количество насыщенных и ароматических углеводородов определено в экстракте из породы Первомайского месторождения. Экстракт из породы Муслюмовского месторождения, несмотря на практически один интервал отбора породы с Первомайского месторождения, содержит больше смолисто-асфальтеновых компонентов, чем легких

углеводородных фракций, и по своему составу подобен экстракту из породы Сармановской площади Ромашкинского месторождения. В экстрактах из пород Березовской и Сармановской площадей Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения, наряду с обычными асфальтенами, присутствует нерастворимая в толуоле фракция карбенов-карбоидов [26, 27]. Их содержание наиболее высоко в образцах пород, в которых по данным термического анализа, определено наибольшее количество керогена (табл. 1).

Таким образом, исследованные образцы пород по содержанию в них керогена, по данным выхода экстрактов из пород, а также по количеству в них углеводородов и карбенов-карбоидов можно разделить на две группы. Первая группа объединяет образцы пород Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения, отличающиеся наибольшим содержанием кальцита в породах, высоким содержанием в них керогена (относительно содержания углеводородов), меньшими значениями выходов экстрактов и наличием в экстрактах фракции карбенов-карбоидов. Вторая группа включает образцы двух месторождений – Первомайского и Чишминской площади Ромашкинского месторождения, которые, несмотря на разное пространственное расположение, выделяются высоким содержанием кварца, большим содержанием углеводородов и, вследствие этого, более высоким выходом экстрактов.

Состав и концентрационное распределение МЭ в экстрактах и выделенных из них асфальтенах из доманиковых пород Ромашкинского, Первомайского и Муслюмовского месторождений, дифференцированных по трем группам [9, 28–31]: биогенные, редкоземельные и радиоактивные (см. табл. 2–4).

**Биогенные микроэлементы.** Наибольшие значения концентраций МЭ в экстрактах и асфальтенах приходятся на элементы биогенной группы (табл. 2).

В экстрактах, как и в типичных нефтях, преобладают V и Ni. Наибольшая концентрация V в экстракте из породы Муслюмовского месторождения, наименьшая – в экстракте из породы Первомайского месторождения, отличающегося наименьшим содержанием асфальтенов по групповому составу.

Помимо V и Ni в экстрактах среди биогенных МЭ в высоких концентрациях содержатся Zn, Fe, Cu, Co, Li, Ba, Mo. Аномально высокая концентрация Zn зафиксирована в экстракте из породы Муслюмовского месторождения, возможно, вследствие его миграции в термальных водах. Присутствием Ti отличаются экстракты пород Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения. Экстракт породы Сармановской площади характеризуется высокой концентрацией Ga, экстракт породы Муслюмовского месторождения – высокой концентрацией As. Относительно высокое содержание Ba в экстрактах образцов пород Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения, по сравнению с другими образцами, может быть следствием влияния глубинных гидротермальных источников, так как Ba является типичным элементом-индикатором глубинного вещества [32]. При этом в экстракте из породы Чишминской площади того же месторождения присутствие Ba вовсе не обнаружено, возможно, вследствие разных условий формирования толщ и влияния подтоков глубинных флюидов в разных зонах даже одного месторождения.

В экстрактах выявлена высокая корреляция между содержанием биогенных МЭ – V, Ni и Fe, и содержанием гетероатомов – S, O, N (рис. 2а). Наибольшее содержание и тех, и других в экстракте Муслюмовского месторождения, который по групповому составу отличается наибольшим содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов. Это согласуется с работой [33], согласно которой смолисто-асфальтеновые гетероатомные компоненты нефтей, контактирующих с маломинерализованными пластовыми водами, способны сорбировать из вод металлы переменной валентности, в частности Fe, V, U и др.

В экстрактах Муслюмовского месторождения и Сармановской площади Ромашкинского месторождения, отличающихся наибольшим содержанием Fe, по данным элементного анализа имеет место и наибольшее содержание S (7.04 мас. %). В то время как среди асфальтенов наибольшим содержанием и Fe, и S отличается образец Березовской площади Ромашкинского месторождения (рис. 2б). Согласно [34] основная часть серы в асфальтенах присутствует в алкилсульфидных, тиацикловых

Таблица 2. Концентрации биогенных МЭ в экстрактах и асфальтенах из доманиковых пород

МЭ (1 ppm = 1 г/т)	Муслумовское месторождение	Первомайское месторождение	Ромашкинское месторождение		
			Сармановская площадь	Березовская площадь	Чишминская площадь
№ обр.	1	2	3	4	5
Экстракты					
Ti	1.763	–	5.146	0.945	–
V	3490.102	9270.003	1903.557	1820.460	1776.520
Cr	0.603	0.217	1.881	0.502	0.527
Mn	0.444	–	0.594	0.684	0.055
Fe	17.673	4.230	24.293	14.676	8.381
Co	0.706	0.055	1.478	1.132	0.403
Ni	304.015	137.856	279.331	310.524	310.988
Cu	3.494	1.665	5.690	2.740	5.765
Zn	2005.244	32.879	34.672	29.229	496.639
Li	4.932	0.229	13.655	2.743	3.552
Cd	0.119	0.035	0.018	0.068	0.107
Sn	–	–	–	–	–
Sb	0.210	0.030	0.042	0.032	0.069
Ba	0.263	0.119	2.908	3.064	–
Mo	3.488	0.814	2.501	1.103	0.463
Ga	0.506	0.004	16.469	0.352	0.061
Ge	0.021	0.022	0.006	0.064	0.012
As	8.066	0.698	0.320	0.806	0.287
Se	0.095	0.099	0.040	0.049	0.087
Σ	<b>5846.744</b>	<b>1105.955</b>	<b>2292.601</b>	<b>2189.078</b>	<b>2603.916</b>
Асфальтены					
Ti	3.654	2.004	9.850	4.481	1.447
V	7374.529	3980.786	4338.287	3831.978	4668.540
Cr	5.969	2.214	7.763	2.180	2.177
Mn	1.036	1.331	1.138	2.696	0.725
Fe	85.389	102.206	99.389	246.987	105.808
Co	1.602	1.426	4.827	9.917	1.803
Ni	588.373	511.586	641.112	591.916	708.918
Cu	9.887	17.117	18.748	18.422	22.268
Zn	2929.837	280.182	167.754	83.985	1558.238
Li	0.334	0.316	3.740	0.523	4.406
Cd	0.113	0.348	0.020	0.185	0.455
Sn	0.514	0.960	–	–	–
Sb	0.511	0.232	0.168	0.289	0.344
Ba	0.520	2.430	0.639	1.853	1.215
Mo	7.502	7.556	7.941	5.851	1.850
Ga	1.381	0.089	52.741	1.629	0.202
Ge	0.041	0.201	0.040	0.153	0.036
As	11.978	2.581	0.602	1.238	0.509
Se	0.061	0.0570	–	0.043	0.040
Σ	<b>11023.231</b>	<b>4913.622</b>	<b>5354.765</b>	<b>4804.326</b>	<b>7078.982</b>

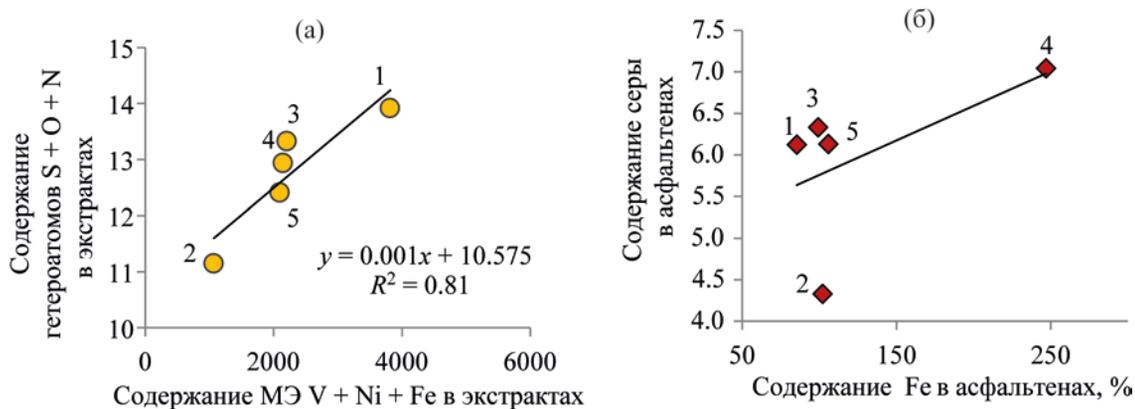


Рис. 2. Зависимости содержания гетероатомов (S, O, N) от биогенных МЭ (V, Ni и Fe) в экстрактах (а) и содержания Fe от S в асфальтенах (б). Обозначения образцов см. табл. 2.

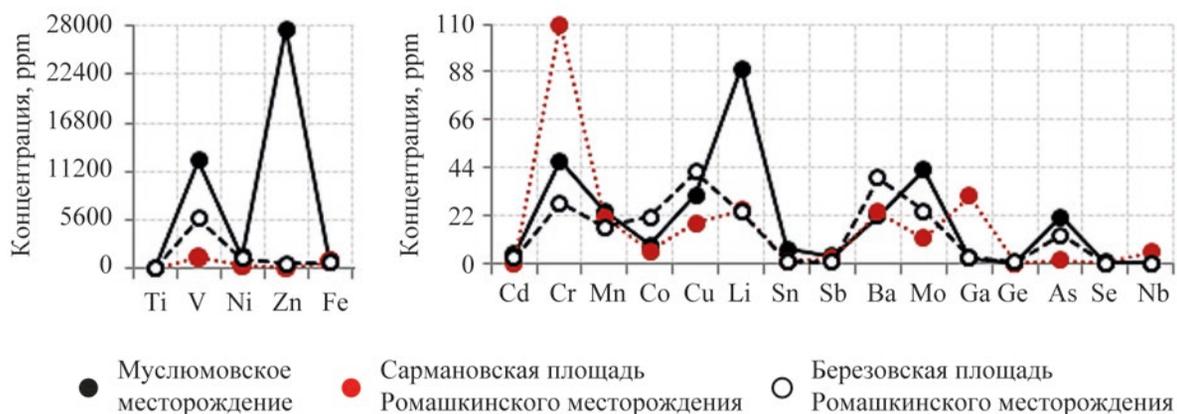


Рис. 3. Диаграммы распределения биогенных МЭ в карбенах-карбоидах из экстрактов доманиковых пород.

и тиофеновых структурах, а также в виде мостиковых связей, соединяющих нафтеновые и ароматические кольца. Асфальтены способны образовывать комплексы с сульфидами и оксидами железа, и, возможно, способность асфальтенов к таким ассоциациям и определяет высокое содержание в них железа.

В асфальтенах присутствуют те же биогенные МЭ, что и в нефтяных экстрактах, но в больших концентрациях, среди которых преобладают также V и Ni. МЭ семейства железа по концентрации располагаются в ряд  $V > Ni > Fe > Ti > Cr > Co > Mn$ . Аномально высокая концентрация V зафиксирована в асфальтенах из породы Муслимовского месторождения, которые, согласно нашим ранним исследованиям, по данным ЭПР [27] отличаются от остальных образцов наибольшим содержанием

четырёхвалентного ванадия в составе ванадил-порфириновых комплексов. Элементы семейства меди по концентрации в асфальтенах располагаются в ряд  $Zn > Cu > As > Ga > Ge$ . Концентрация Cu в образцах меняется в нешироких пределах – от 9.88 до 22.2 ppm, в то время как содержание Zn составляет от 83.9 до 2929 ppm, наибольшие значения содержания которого, как и в экстракте, наблюдаются в образце Муслимовского месторождения. В асфальтенах Муслимовского и Первомайского месторождений фиксируются небольшие концентрации Sn, который в нефтяных экстрактах не обнаружен.

Особый интерес представляет распределение МЭ в карбенах-карбоидах из пород Муслимовского месторождения и Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения (рис. 3).

Таблица 3. Концентрации редкоземельных МЭ в экстрактах и асфальтенах из доманиковых пород

МЭ (1 ppm = 1 г/г)	Муслюмовское месторождение	Первомайское месторождение	Ромашкинское месторождение		
			Сармановская площадь	Березовская площадь	Чишминская площадь
№ обр.	1	2	3	4	5
Экстракты					
Sc	–	–	–	–	–
Y	0.0212	–	0.0228	0.0136	–
La	0.0134	–	0.0270	0.0140	0.0013
Ce	0.0128	0.0008	0.1111	0.0441	0.0019
Pr	0.0027	0.0001	0.0072	0.0031	0.0002
Nd	0.0082	–	0.0270	0.0106	–
Sm	0.0027	0.0002	0.0043	0.0030	0.0002
Eu	0.0006	–	0.0008	0.0005	–
Gd	0.0024	0.0001	0.0044	0.0023	0.0002
Tb	0.0004	–	0.0011	0.0003	–
Dy	0.0021	–	0.0033	0.0019	0.0001
Ho	0.0005	–	0.0006	0.0006	–
Er	0.0017	–	0.0018	0.0010	–
Tm	0.0001	–	0.0001	0.0001	–
Yb	0.0012	–	0.0009	0.0010	–
Lu	0.0002	–	0.0003	0.0002	–
Σ	<b>0.0702</b>	<b>0.0012</b>	<b>0.2127</b>	<b>0.0963</b>	<b>0.0037</b>
Асфальтены					
Sc	–	–	–	–	0.0103
Y	0.0059	0.0261	0.0243	0.0491	0.0149
La	0.0098	0.0263	0.0463	0.0498	0.0117
Ce	0.0163	0.0477	0.0924	0.0912	0.0197
Pr	0.0017	0.0043	0.0098	0.0116	0.0022
Nd	0.0065	0.0156	0.0355	0.0429	0.0060
Sm	0.0012	0.0047	0.0101	0.0095	0.0019
Eu	0.0002	0.0008	0.0017	0.0012	0.0003
Gd	0.0009	0.0045	0.0060	0.0076	0.0016
Tb	0.0002	0.0007	0.0009	0.0012	0.0003
Dy	0.0006	0.0033	0.0045	0.0059	0.0013
Ho	0.0001	0.0007	0.0007	0.0015	0.0004
Er	0.0006	0.0015	0.0025	0.0037	0.0013
Tm	–	0.0002	0.0002	0.0003	0.0001
Yb	–	–	0.0010	0.0023	0.0008
Lu	0.0001	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002
Σ	<b>0.0441</b>	<b>0.1367</b>	<b>0.2362</b>	<b>0.2781</b>	<b>0.0730</b>

Так, в карбенах-карбоидах Муслюмовского месторождения зафиксированы аномально высокие концентрации V – 12460 ppm и Zn – 27618 ppm. В карбенах-карбоидах Березовской площади Ромашкинского месторождения также высока концентрация V – 5844 ppm, Ni – 1203 ppm; образец

отличается высокой концентрацией Co – 21.3 ppm. Карбены-карбоиды из экстракта Сармановской площади отличаются высокой концентрацией Cr – 109 ppm, Ga – 31.0 ppm и Nb – 5.5 ppm. Во всех образцах карбенов-карбоидов концентрации Ti, Mn, Cr, Sn, Ba в 15–20 раз выше, чем в асфальтенах.

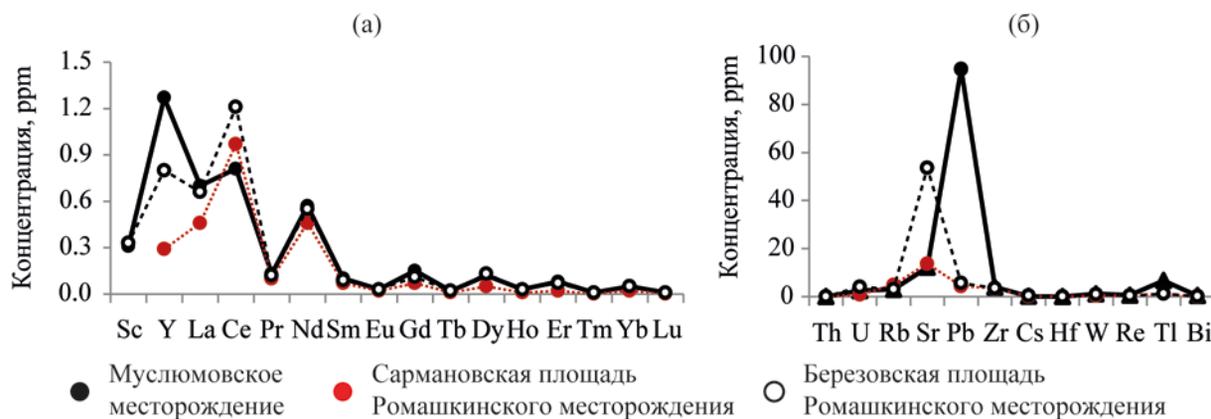


Рис. 4. Диаграммы распределения редкоземельных (а) и радиоактивных (б) элементов в карбенах-карбоидах из экстрактов доманиковых пород.

По-видимому, распределение МЭ в карбенах-карбоидах отражает информацию о микроэлементном составе керогена исходных нефтемещающих пород [35].

Высокие концентрации V и Ni в экстрактах и асфальтенах всех исследуемых объектов, а также Zn и As в экстрактах Муслюмовского месторождения и Ni и Ga в экстракте Сармановской площади Ромашкинского месторождения, делают нефти доманиковых формаций перспективными для попутной добычи ценных промышленно значимых металлов.

**Редкоземельные микроэлементы.** Редкоземельные элементы (РЗЭ), несмотря на малые концентрации в породах и нефтяных углеводородах, являются показателями процессов образования и эволюции земной коры, влияния магматических, метаморфических и других процессов на образование нефтемещающих пород, и используются в нефтехимии и нефтяной геологии [28, 36]. В исследованных экстрактах и асфальтенах данная группа МЭ представлена рядом  $Sc > La > Nd > G > Gd > Pr > Dy > Sm > Yb > Er > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu$  (табл. 3). По содержанию РЗЭ экстракты из исследованных пород делятся на две группы. Экстракты из пород Муслюмовского месторождения, Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения содержат весь ряд перечисленных выше МЭ, кроме Sc. В то время как в экстракте из породы Первомайского месторождения из 16 редкоземельных МЭ содержатся только Ce, Pr, Sm и Gd, а в экстракте из породы Чишминской площади Ромашкинского месторождения еще La и Dy, с концентрациями всего до 0.0019 ppm.

Высокая обогащенность первой группы нефтяных экстрактов РЗЭ, согласно [36], может являться следствием их переноса в форме металлоорганических комплексов, а также участия флюидов магматических очагов повышенной щелочности при формировании нефтяных углеводородов. Отсутствие Eu и низкие концентрации Ce в составе экстрактов Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения указывают на отсутствие влияния на состав РЗЭ в данных отложениях гидротермальных флюидов [37].

В асфальтенах всех образцов содержится уже практически весь ряд РЗЭ, за исключением Yb в образцах Муслюмовского и Первомайского месторождений. Преимущественное накопление РЗЭ в смолисто-асфальтеновых компонентах нефти связано с тем, что кислородсодержащие соединения РЗЭ характеризуются высокой устойчивостью, летучестью и хорошей растворимостью в органических растворителях, а в качестве лигандов выступают именно сложные циклические и ароматические соединения, в которых связь металла с углеродом осуществляется через кислород [37]. В асфальтенах Чишминской площади Ромашкинского месторождения фиксируется Sc, который отсутствует во всех остальных образцах экстрактов и асфальтенов исследованных пород. Наибольшие концентрации данной группы элементов найдены в асфальтенах из пород Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения.

Карбены-карбоиды характеризуются наибольшими концентрациями РЗЭ (рис. 4а).

Таблица 4. Концентрации радиоактивных МЭ в экстрактах и асфальтенах из доманиковых пород

МЭ (1 ppm = 1 г/т)	Муслюмовское месторождение	Первомайское месторождение	Ромашкинское месторождение		
			Сармановская площадь	Березовская площадь	Чишминская площадь
№ обр.	1	2	3	4	5
Экстракты					
Rb	0.0359	–	0.4055	0.0925	0.0335
Sr	0.2011	0.0300	0.9878	1.2968	0.0366
Zr	0.1303	0.0139	0.3311	0.1125	0.0338
Cs	0.0049	–	0.0075	0.0092	0.0034
Nb	0.0032	–	0.0047	0.0017	–
Hf	0.0014	–	0.0024	0.0012	0.0003
W	0.0238	0.0024	0.0307	0.0131	0.0045
Re	0.0801	0.0192	0.1919	0.0289	0.0283
Tl	0.1593	0.0171	0.1100	0.0610	0.0235
Pb	1.6718	0.0152	0.1929	0.0925	0.0328
Bi	0.0121	0.0015	0.0069	0.0061	0.0004
Th	0.0010	–	0.0043	0.0011	–
U	0.1361	0.0323	0.2288	0.2038	0.0688
Σ	<b>2.4610</b>	<b>0.1316</b>	<b>2.5045</b>	<b>1.9204</b>	<b>0.2659</b>
Асфальтены					
Rb	0.0135	0.0552	0.2550	0.0687	0.0991
Sr	0.1865	0.6261	0.7545	1.1951	0.5934
Zr	0.2003	0.2570	0.8999	0.3463	0.1988
Cs	–	–	–	0.0051	0.0102
Nb	0.0069	0.0047	0.0077	0.0064	0.0017
Hf	0.0027	0.0036	0.0072	0.0066	0.0024
W	0.0449	0.1527	0.1388	0.1667	0.1379
Re	0.1927	0.1874	0.6069	0.1125	0.1145
Tl	0.0108	0.0698	0.0460	0.0180	0.0429
Pb	0.9124	0.8985	0.4678	1.0324	0.3089
Bi	0.0189	0.0249	0.0101	0.0557	0.0085
Th	0.0013	0.0036	0.0113	0.0099	0.0015
U	0.2089	0.3415	0.7320	0.6491	0.2769
Σ	<b>1.7998</b>	<b>2.6250</b>	<b>3.9372</b>	<b>3.6725</b>	<b>1.7967</b>

Так, суммарное содержание всех РЗЭ в карбенах-карбоидах Муслюмовского месторождения составляет 4.40 ppm, по сравнению с 0.04 ppm в асфальтенах. Наибольшие концентрации приходятся на Y (1.27 ppm), La (0.70 ppm), Nd (0.57 ppm), Gd (0.15 ppm). Карбены-карбоиды Березовской площади Ромашкинского месторождения отличаются наибольшей концентрацией Ce (1.21 ppm), Sc (0.33 ppm) Dy (0.13 ppm); суммарное содержание всех РЗЭ в них составляет 4.23 ppm, по сравнению с 0.27 ppm в асфальтенах. В карбенах-кар-

боидах Сармановской площади Ромашкинского месторождения суммарное содержание всех РЗЭ несколько ниже – 2.56 ppm, однако более чем в 10 раз превышает концентрации их в асфальтенах – 0.23 ppm.

**Радиоактивные микроэлементы.** Согласно классификации В.И. Вернадского, в природных объектах радиоактивными элементами считаются Th и U [30]. Однако на практике существует множество классификаций, и данным термином называют элементы, в природных смесях которых при-

сутствует хотя бы один радиоактивный изотоп. В данной работе был изучен ряд МЭ: Rb, Sr, Zr, Cs, Nb, Hf, W, Re, Tl, Pb, Bi, Th, U, в природных формах которых встречается более одного радиоактивного изотопа (табл. 4).

В экстрактах из Муслюмовского месторождения и Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения содержатся все из перечисленных выше МЭ, наибольшие концентрации их которых приходится на Sr, Zr и U. В экстракте Чишминской площади Ромашкинского месторождения из перечисленного выше ряда радиоактивных МЭ отсутствует Th. Экстракт из породы Первомайского месторождения содержит гораздо меньше радиоактивных МЭ: Sr, Pb, U, Zr, Tl, Re, W, Bi. Экстракт из породы Муслюмовского месторождения отличается высокой концентрацией Pb. В целом, по суммарному содержанию всех радиоактивных МЭ, исследуемые образцы также делятся на две группы. Первую группу составляют экстракты из Муслюмовского месторождения и Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения с суммарным содержанием 1.92–2.50 ppm, вторую группу – экстракты из породы Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения, с суммарным содержанием 0.13 и 0.26 ppm, соответственно. Аналогичное разделение образцов пород исследованных месторождений на группы наблюдается и по параметрам термического анализа пород и данным группового состава экстрактов. Образцы первой группы характеризуются высоким содержанием керогена в породах при относительно низком содержании углеводов и высоком содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов и карбенов-карбоидов в экстрактах из пород. Образцы второй группы, напротив, характеризуются большим содержанием углеводов в породах и большим содержанием насыщенных и ароматических углеводов в групповом составе экстрактов [27].

Концентрации радиоактивных МЭ в карбенах-карбоидах превышают их содержание в асфальтенах и экстрактах в десятки раз (рис. 4б). Карбены-карбоиды из породы Березовской площади Ромашкинского месторождения отличаются высокой концентрацией Sr – 53.65 ppm, содержание которого в остальных двух образцах составля-

ет 12.18–13.74 ppm. Карбены-карбоиды из породы Муслюмовского месторождения отличаются аномально высокой концентрацией Pb – 94.75 ppm, а также высокой концентрацией Tl – 6.75 ppm. В карбенах-карбоидах Сармановской площади Ромашкинского месторождения наибольшая концентрация Rb – 4.90 ppm. Высокими концентрациями U отличаются карбены-карбоиды Березовской площади Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения – 4.09 и 2.52 ppm, соответственно, что подтверждает связь накопления МЭ в карбенах-карбоидах с исходными породами и процессами породообразования. Так, согласно [19], повышенные концентрации U в доманиковых породах свидетельствуют о совместном накоплении карбонатного материала и U, и объясняются низкими скоростями седиментации и извлечением металла из вод с повышенной концентрацией U.

В асфальтенах из всех исследуемых образцов, в отличие от экстрактов, обнаружен весь ряд радиоактивных МЭ, за исключением Cs (рис. 5). Наибольшая суммарная концентрация радиоактивных МЭ обнаружена в асфальтенах Сармановской площади Ромашкинского месторождения, которые характеризуются наибольшими концентрациями Zr, Sr, U, Re и Rb. Асфальтены из породы Березовской площади Ромашкинского месторождения отличаются высокой концентрацией Pb и W. Высока концентрация Pb и в асфальтенах из породы Муслюмовского месторождения.

На рис. 6 приведены зависимости между суммарным содержанием каждой группы МЭ: биогенных, редкоземельных и радиоактивных, и содержанием в породах кальцита, смол и асфальтенов. Исследование биогенных МЭ в экстрактах показало высокую корреляционную связь их концентрирования с содержанием в экстрактах асфальтенов ( $R^2 = 0.70$ ), которые согласно данным работы [19] являются основными концентраторами литофильных породообразующих элементов – V, Ti, Cr, Mo, Mn, Li, Ba, большая часть которых относится к группе биогенных МЭ. Концентрация редкоземельных элементов в экстрактах связана с содержанием в экстрактах смол  $R^2 = 0.71$ . Концентрация радиоактивных МЭ в экстрактах также имеет корреляцию с содержанием смол в экстрактах, с очень высоким коэффициентом  $R^2 = 0.98$ : с увеличением содержания смол в составе экстрактов суммарное

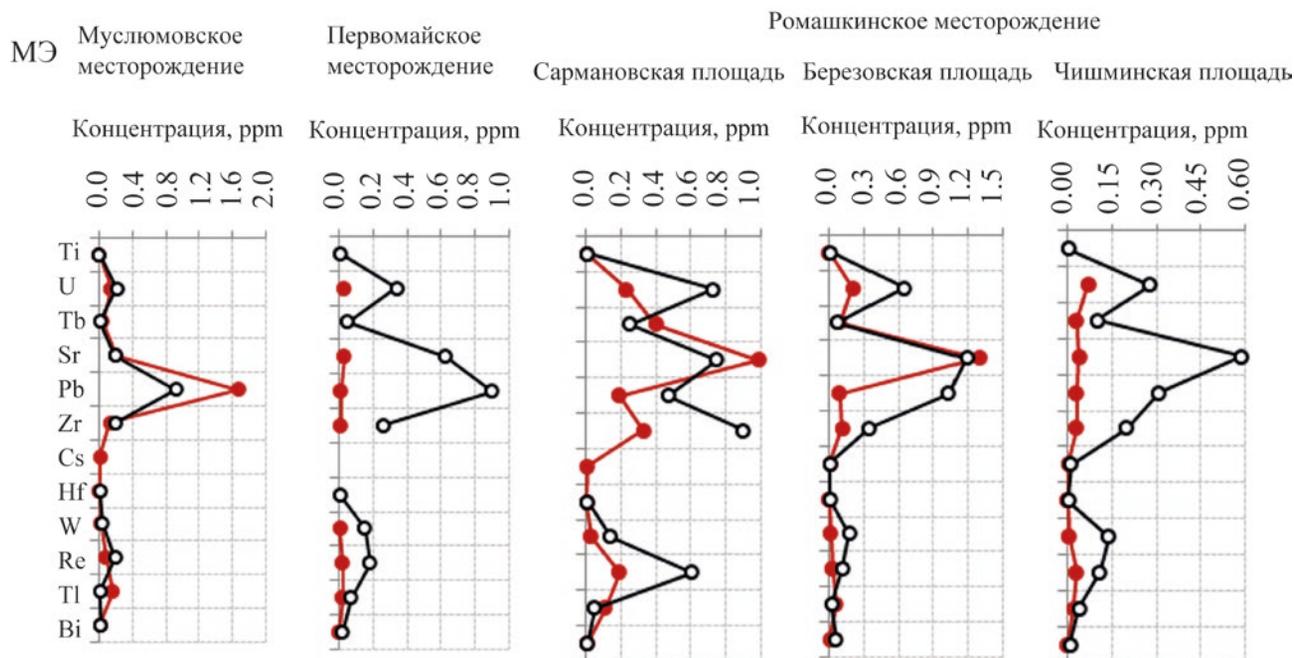


Рис. 5. Сравнение распределения радиоактивных элементов в нефтяных экстрактах и асфальтенах из доманиковых пород.

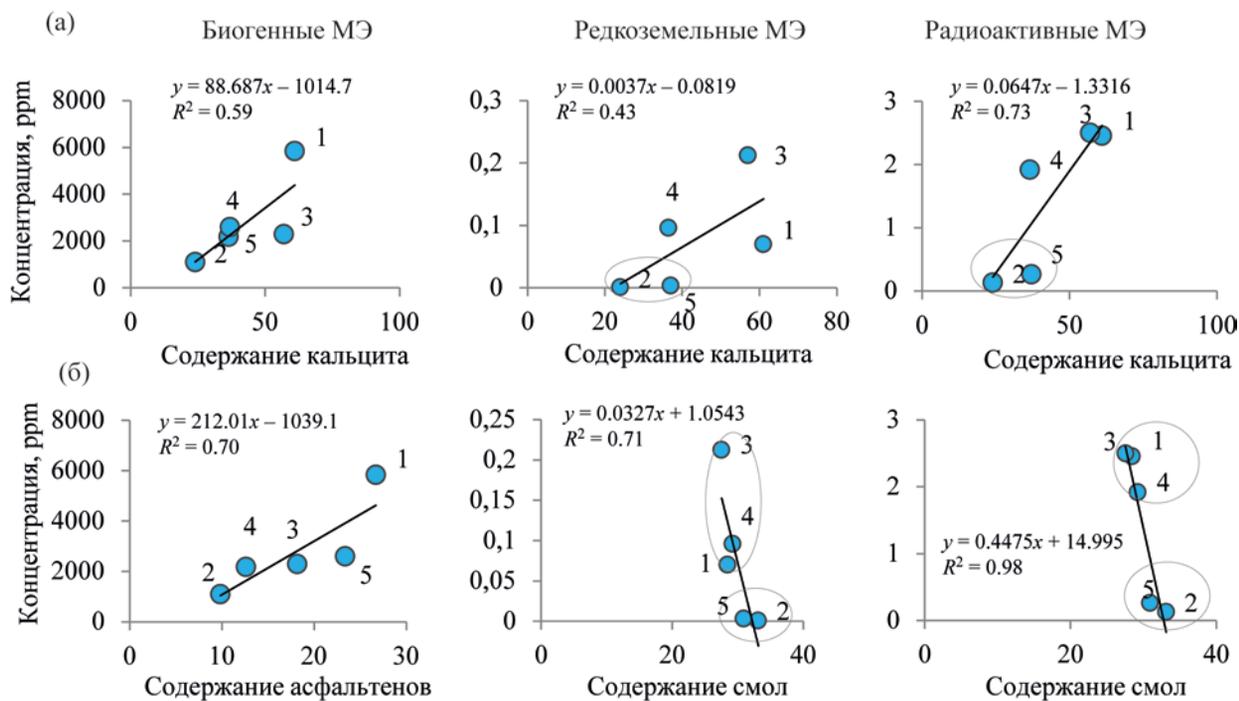


Рис. 6. Зависимости суммарного содержания биогенных, редкоземельных и радиоактивных МЭ в экстрактах из пород от содержания в них кальция (а); содержания смол и асфальтенов (б): 1 – Муслимовское месторождение; 2 – Первомайское месторождение; 3 – Сармановская площадь; 4 – Березовская площадь; 5 – Чишминская площадь Ромашкинского месторождения (пунктиром выделены группы объектов по близости показателей; прямая – линия тренда).

содержание радиоактивных МЭ в них снижается. Высокая корреляция содержания в экстрактах радиоактивных МЭ с содержанием в породах кальцита  $R^2 = 0.73$ . Согласно [38], высокое содержание Sr в экстрактах Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения связано с высоким содержанием в породе кальцита, так как ионный радиус Sr и Ca близки, что позволяет Sr входить в структуру кальцита на стадии седиментации.

В зависимости от содержания в экстрактах смол и асфальтенов образцы пород Муслюмовского месторождения и Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения с суммарным содержанием радиоактивных МЭ более 1 ppm выделяются в одну группу. Для образцов Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения концентрация радиоактивных элементов значительно ниже – 0.13 и 0.26 ppm, что может быть следствием разных источников привноса МЭ в данные толщи. Аналогичное разделение на две группы наблюдается по минеральному составу пород (по содержанию кварца) и групповому составу экстрактов (по содержанию карбенов-карбоидов) и концентрированию в них редкоземельных МЭ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование микроэлементного состава экстрактов и асфальтенов из высокоуглеродистых карбонатно-кремнистых доманиковых пород Ромашкинского, Первомайского и Муслюмовского месторождений Татарстана. Выявлено, что по составу и распределению в них биогенных, редкоземельных и радиоактивных МЭ, все объекты, независимо от пространственного расположения, дифференцируются на две группы. Установлено, что экстракты и асфальтены из пород Сармановской и Березовской площадей Ромашкинского месторождения и Муслюмовского месторождения, характеризующихся наибольшим содержанием кальцита, высоким содержанием керогена в породах, меньшими значениями выходов экстрактов (0.78–1.92 мас. %) и наличием в экстрактах фракции карбенов-карбоидов, образуют отдельную группу и характеризуются высокими концентрациями всех групп МЭ. Суммарное содержание биогенных МЭ в экстрактах составило от

1105 до 5846 ppm, радиоактивных МЭ – от 1.92 до 2.50 ppm и редкоземельных – от 0.07 до 0.21 ppm. Наибольшие концентрации приходятся на V, Ni, Zn и Fe. Экстракты и асфальтены из пород Первомайского месторождения и Чишминской площади Ромашкинского месторождения, которые отличаются высоким содержанием кварца, большим содержанием углеводородов и более высокими значениями выходов экстрактов (2.56 и 2.40 мас. %) образуют вторую группу. Для них выявлены низкие концентрации всех групп МЭ и отсутствие большей части редкоземельных и радиоактивных МЭ, таких как Th, Nb, Hf, Y, Nd, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Особенности распределения МЭ, даже в пределах одного месторождения, по-видимому, связаны с разными источниками их привноса, в частности, высокая обогащенность МЭ экстрактов и асфальтенов из пород месторождений первой группы, может быть связана с привносом МЭ глубинными флюидами через разломные зоны осадочной толщи и пород фундамента исследуемой территории.

Для всех исследованных объектов выявлено, что с увеличением в групповом составе экстрактов содержания асфальтенов, концентрация биогенных МЭ увеличивается, и, напротив, чем ниже в составе экстрактов содержание смол, тем выше в их составе концентрация редкоземельных и радиоактивных МЭ. Установлена высокая корреляционная связь содержания в экстрактах радиоактивных МЭ с содержанием в породах кальцита ( $R^2 = 0.73$ ).

Данные по составу широкого комплекса МЭ могут быть использованы как в научном плане, для оценки качества нефтяного сырья, так и в плане возможности практического извлечения ценных промышленно значимых металлов, а также для предотвращения неблагоприятных воздействий на окружающую среду радиоактивных и токсичных элементов при разработке доманиковых толщ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2020-931 в рамках программы развития НЦМУ «Рациональное освоение запасов жидких углеводородов планеты». Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Михайлова Анастасия Николаевна, м.н.с., к.х.н.,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8938-0246>

Каюкова Галина Петровна, ведущий науч.с.,  
д.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5707-7370>

Гареев Булат Ирекович, инженер-исследователь,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7346-3722>

Вахин Алексей Владимирович, ведущий науч.с.,  
к.т.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5168-7063>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грунис Е.Б., Барков С.Л., Мишина И.Е. Проблемы и инновационные пути расширения ресурсной базы углеводородов за счет нетрадиционных источников Российской Федерации // Георесурсы. 2014. № 4(59). С. 28–34.
2. Гилаев Г.Г., Манасян А.Э., Летичевский А.Е., Парфенов А.Н., Хамитов И.Г., Гилаев Г.Г. Гидравлический разрыв пласта как инструмент разработки месторождений Самарской области // Нефтяное хозяйство. 2014. № 11. С. 65–69.
3. Прищепина О.М., Аверьянова О.Ю. Понятийная база и первоочередные объекты нетрадиционного углеводородного сырья // Георесурсы. 2014. Вып. 2(10). 11 с.
4. Хисамов Р.С., Базаревская В.Г., Михайлова О.В., Подалов В.Б. Доманиковые продуктивные отложения Татарстана – аналог «сланцевых плев» США // Недропользование XXI век. 2016. № 3. С. 82–91.
5. Вашкевич А.А., Стрижнев К.В., Шашель В.А., Захарова О.А., Касьяненко А.А., Заграновская Д.Е., Гребенкина Н.Ю. Прогноз перспективных зон в отложениях доманикового типа на территории Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтяное хозяйство. 2018. № 12. С. 14–17. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-12-14-17>.
6. Муслимов Р.Х., Булыгин Д.В., Ганиев Р.Р. Особенности моделирования крупных месторождений нефти на примере березовской площади Ромашкинского месторождения // Георесурсы. 2008. № 2 (25). С. 4–9.
7. Муслимов Р.Х. Нефтегазоносность республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений. В 2-х томах. Т. 1. Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2007. 316 с.
8. Тахауов А.А., Титов А.А. Изучение литологических особенностей доманиковых отложений Первомайского месторождения // Георесурсы. 2018. Т. 20. № 4. Ч. 1. С. 324–330. <https://doi.org/10.18599/grs.2018.4.324-330>
9. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Плотникова И.Н. Информативность малых нефтяных элементов в нефтяной геологии // Георесурсы. 2012. Т. 5. № 47. С. 24–31.
10. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
11. Пунанова С.А. Гипергенно преобразованные нефтяные элементы: особенности микроэлементного состава // Геохимия. 2014. № 1. С. 64–75. <https://doi.org/10.7868/S0016752513110083>
12. Пунанова С.А., Родкин М.В. Соотношение биогенных и глубинных процессов по данным анализа микроэлементного состава нефтей // Экспозиция нефть газ. 2018. № 6 (66). С. 16–20.
13. Дахнова М.В., Можегова С.В., Назарова Е.С., Пайзанская П.Л. Оценка запасов «сланцевой нефти» с использованием геохимических параметров // Геология нефти и газа. 2015. № 4. С. 55–61.
14. Кирюхина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В., Полудеткина Е.Н., Сауткин Р.С. Доманиковые отложения Тимано-Печорского и Волго-уральского бассейнов // Геология нефти и газа. 2013. № 3. С. 76–87.
15. Конторович А.Э., Колганова М.М. Некоторые черты геохимии ванадия и никеля в осадочных породах и нефтях // Геология нефтегазоносных районов Западно-Сибирской низменности. Новосибирск. Тр. СНИИГГиМС. 1966. Вып. 47. С. 184–197.
16. Иванов К.С., Биглов К.Ш., Ерохин Ю.В. Микроэлементный состав нефтей республики Татарстан (на примере Ромашкинского месторождения) // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2013. № 8. С. 2–6.
17. Пунанова С.А. О полигенной природе источника микроэлементов нефтей // Геохимия. 2004. № 8. С. 893–907.
18. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В., Гайле А.А., Спиркин В.Г., Чертков Я.Б., Фахрутдинов Р.З., Сафиева Р.З., Тахистов В.В. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 360 с.
19. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней // Геохимия. 2008. Т. 422. № 1. С. 1–5.
20. Успенский В.А., Радченко О.А., Беляева Л.С., Богородская, Л.И. Задачи и методические приемы битуминологических исследований. Л.: Недра, 1986. 223 с.
21. Богомоллова А.И., Телянко М.Б., Хотынцевой Л.И. Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие. Л.: Недра, 1984. 431 с.

22. Смирнов П.В., Баталин Г.А., Гареев Б.И., Трифонов А.А. Индикатор GE/SI для оценки интенсивности химического выветривания на границе палеоцена и эоцена в древнем зауральском бассейне // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2020. Т. 331. № 8. С. 40–52. <https://doi.org/10.18799/24131830/2020/8/2767>
23. Юсупова Т.Н., Петрова Л.М., Ганеева Ю.М., Лифанова Е.В., Романов А.Г. Использование термического анализа при идентификации нефтей Татарстана // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 4. С. 254–259 [Yusupova T.N., Petrova L.M., Ganeeva YU.M., Lifanova E.V., Romanov G.V. Use of thermal analysis in identification of Tatarstan crude oils // Petrol. Chemistry. 1999. V. 39. № 4. P. 227–232].
24. Кожевникова Е.Е. Геология и геохимия нефти и газа [Электронный ресурс]: учебное пособие. Пермский государственный национальный исследовательский университет. Электронные данные. Пермь, 2020. 90 с.
25. Пунанова С.А. Прикладная металлогения нафтидов // Актуальные проблемы нефти и газа. 2017. Вып. 2(17). С. 12–14. <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2017-17.art2>
26. Каюкова Г.П., Михайлова А.Н., Косачев И.П., Вахин А.В., Сотников О.С., Назимов Н.А. Особенности генерации углеводородов в процессах преобразования органического вещества доманиковой породы в различных средах гидротермальной системы // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 4. С. 36–41. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0946-3>
27. Mikhailova A.N., Kayukova G.P., Vakhin A.V., Eskin A.A., Vandyukova I.I. Composition features of hydrocarbons and rocks of Domanic deposits of different oil fields in the Tatarstan territory // Petrol. Science and Technology. 2019. V. 37. № 4. P. 374–381. <https://doi.org/10.1080/10916466.2018.1547757>
28. Jian-bing Xu, Bin Cheng, Qian Deng, Yun-gan Liang, Oluwabamise Lekan Faboya, Ze-wen Liao. Distribution and geochemical significance of trace elements in shale rocks and their residual kerogens // Acta Geochimica. 2018. Vol. 37. P. 886–900. <https://doi.org/10.1007/s11631-018-0297-0>
29. Филиппова В. А., Лысенкова А. В. Химия биогенных элементов (обзорная статья) // Проблемы экологии. 2013. Т. 4. № 38. С. 72–78.
30. Вернадский В.И. Очерки геохимии. Избр. сочинения. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 380 с.
31. Ковальский В.В. Системная организованность биогенного цикла химических элементов // Тр. Биогеохимической лаборатории Ин-та геохимии и аналитической химии. 1981. Т. 19. С. 189–202.
32. Обровец С.М., Яшин И.А., Шевелев Е.И. Геохимия девонских пород доманикового типа в нижнефаменских отложениях центрального нефтегазоносного района Припятского прогиба // Литосфера. 2013. № 1 (38). С. 114–122.
33. Пунанова С.А., Виноградова Т.Л. Геохимические особенности гипергенно преобразованных нефтей // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2011. № 10. С. 27–30.
34. Успенский Б.В., Каюкова Г.П., Петров С.М. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015. 343 с.
35. Mikhailova A., Kayukova G., Vakhin A., Gareev B. Composition and distribution features of microelements in high-carbon Domanic rocks, extracts from rocks and asphaltenes // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2020. V. 516. Article № 012030. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/516/1/012030>
36. Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти // Доклады академии наук. 2009. Т. 425. № 2. С. 223–227. <https://doi.org/10.1134/S1028334X09020342>
37. Маслов А.В., Гражданкин Д.В., Дуб С.А., Мельник Д.С., Парфенова Т.М., Колесников А.В., Чередниченко Н.В., Киселева Д.В. Укская свита верхнего рифея Южного Урала: седиментология и геохимия (первые результаты исследований) // Литосфера. 2019. Т. 19. № 5. С. 659–686. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2019-19-5-659-686>
38. Swart P.K. The geochemistry of carbonate diagenesis: the past, present and future // Sedimentology. 2015. V. 62(5). P. 1233–1304. <https://doi.org/10.1111/sed.12205>

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ И ПРИРОДЫ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ОСАДКОВ НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА

© 2022 г. А. В. Морозова<sup>1,\*</sup>, Г. И. Волкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, 634055 Россия

\*E-mail: anastassiya\_petukhova@mail.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2020 г.

После доработки 2 августа 2021 г.

Принята к публикации 23 марта 2022 г.

Исследовано влияние ультразвуковой обработки (УЗО) и природы нефтяных смол на состав и свойства осадков, выделенных из 6 мас. %-ного раствора нефтяного парафина в *n*-декане. Установлено, что введение бензолных и спиртобензолных смол в обработанный ультразвуком раствор нефтяного парафина в *n*-декане способствует снижению количества осадка, повышению температур помутнения и застывания осадка, а также существенно влияет на структуру кристаллизующегося нефтяного парафина. Показано, что в процесс осадкообразования более активно вовлекаются бензолные смолы, содержащие меньше ароматических структур, но с более длинными и разветвленными алифатическими заместителями. В их присутствии формируются дендритные кристаллы с высокой седиментационной устойчивостью. Количество спиртобензолных смол в составе осадка меньше, чем бензолных. В осадке присутствуют спиртобензолные смолы, характеризующиеся более длинными алифатическими заместителями и большим содержанием полярных структурных фрагментов, чем исходные. После обработки исследуемой системы смолами или комплексного воздействия парафиновые фракции осадков обогащаются *n*-алканами фракции C<sub>29</sub>H<sub>60</sub>–C<sub>38</sub>H<sub>78</sub>.

**Ключевые слова:** нефтяной парафин, ультразвуковая обработка, *n*-алканы, бензолные смолы, спиртобензолные смолы, парафиновая фракция осадка

**DOI:** 10.31857/S0028242122020058, **EDN:** EREWVC

Запасы парафинистых и высокопарафинистых нефтей сосредоточены, в основном, в России, Казахстане и Китае, причем доля российской нефти составляет более 60% [1, 2]. Согласно одной из классификаций по содержанию парафиновых углеводородов (УВ), парафинистыми считаются нефти с содержанием *n*-алканов 1.5–6 мас. %, а нефти, содержащие более 6 мас. %, относят к высокопарафинистым [2]. Высокое содержание парафиновых УВ, особенно высокомолекулярных, изменяет коллоидную структуру нефти, что приводит к существенному увеличению ее вязкости при низких температурах, повышению температуры застывания и образованию отложений на поверхности нефтепромыслового и транспортного оборудования,

а также накоплению осадков в нефтехранилищах. В условиях Сибири и Крайнего Севера парафинистая нефть часто становится трудноизвлекаемой.

Один из способов, который может быть использован при добыче и транспортировке трудноизвлекаемой нефти, – ультразвуковое воздействие [3–5]. Ранее было показано [6], что УЗО смолистых парафинистых нефтей способствует снижению вязкости и температуры застывания, причем такая обработка имеет пролонгированный характер. С другой стороны, ультразвуковое воздействие на высокопарафинистые дисперсные системы, независимо от содержания в них смол и асфальтенов, приводит к ухудшению их структурно-механических параметров: повышается температура застывания, увели-

чивается вязкость и количество парафиновых отложений [7].

Низкотемпературные свойства нефтей и нефтепродуктов определяются общим содержанием *n*-алканов и их распределением по длине углеродной цепи [8]. Исследование содержания и состава парафиновых УВ позволит прогнозировать поведение нефти в экстремальных условиях и предложить оптимальные способы воздействия на нее для улучшения вязкостно-температурных характеристик. В работе [9] исследовано влияния УЗО (частота 22 кГц, мощность 700 Вт) на размеры кристаллов, образующихся при понижении температуры дизельного топлива. В результате ультразвукового воздействия крупные кристаллы парафинов разрушаются до размеров зародышей, однако с течением времени может происходить рекристаллизация мелких кристаллов в более крупные. Диспергирующее действие УЗО объясняют явлением кавитации. Авторы работ [10, 11] полагают, что под действием кавитации тяжелые молекулы парафина расщепляются на легкие углеводородные вещества. Однако на сегодняшний день нет адекватных экспериментальных доказательств данной гипотезы ультразвукового воздействия на химический состав нефти, а незначительное увеличение содержания парафиновых УВ после него может быть объяснено перераспределением компонентов сложной системы между дисперсной фазой и дисперсионной средой, в частности, выходом из состава сложных структурных единиц окклюдированных УВ.

Исследование влияния УЗО на низкотемпературные свойства сложной дисперсной системы можно упростить, если хотя бы часть параметров будет постоянной. В работах [11, 12] в качестве исходных высокопарафинистых систем использовали растворы нефтяного парафина в углеводородных растворителях. Групповой состав дисперсной системы изменяли введением нефтяных смол. Показано, что отрицательные последствия УЗО высокопарафинистых систем нивелируются в присутствии нефтяных смол [13]. Даже малая добавка нефтяных смол в раствор нефтяного парафина, предварительно обработанный ультразвуком, приводит к улучшению вязкостно-температурных характеристик и энергетических параметров дисперсной системы по сравнению с исходным раствором. Смолы могут выступать в роли природных депрессоров вязкости

и температуры застывания, а также ингибиторов процесса осадкообразования [14, 15]. Механизм депрессорного и ингибирующего действия нефтяных смол описан в классических работах Н.И. Черножукова и В.П. Тронева [16, 17]. Молекулы смол, содержащие длинные алкильные заместители, способны образовывать с парафинами совместные кристаллы. При этом полициклическая полярная часть молекул смол оказывается направленной наружу и на поверхности возникает энергетический барьер, затрудняющий дальнейший рост кристаллов. В таком случае образуются относительно мелкие кристаллы неправильной формы [16]. Молекулы смол, не содержащие длинных алкильных цепей, не могут внедряться в кристаллы парафинов и образовывать смешанные кристаллы. Однако они обладают определенной поверхностной активностью, благодаря которой адсорбируются на поверхности кристаллов твердых УВ [17]. Подобный эффект наблюдается при добавлении синтетических присадок для снижения вязкости или ингибирования процессов отложения парафина. Неполярные ветвления молекул депрессоров и ингибиторов образуют центры зародышеобразования или совместно кристаллизуются с парафинами, а полярные части могут ограничивать размер кристаллов парафинов, изменять форму и ингибировать образование крупных кристаллов парафина [18]. В то же время в работе [19] показано, что нефтяные смолы различной природы могут или способствовать интенсивной агрегации парафиновых углеводородов, или не влиять на процесс выделения твердой фазы.

Цель данной работы – исследование структуры и состава осадков, выделенных из 6 мас. %-ного раствора нефтяного парафина в *n*-декане, после ультразвуковой обработки, добавки бензольных и спиртобензольных смол, а также совместного воздействия этих факторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Для проведения исследований использованы следующие реактивы: нефтяной парафин (фирма «НАФАТА», Россия), *n*-декан (АО «ЭКОС-1», Россия), *n*-гексан (АО «ЭКОС-1», Россия), бензол (АО «ЭКОС-1», Россия), этанол

(Vekton JSC, Russia) и силикагель АСА (0.25–0.50 mm) (Hong Kong Chemical Corporation, Hong Kong).

### Объекты

Исходный модельный раствор, имитирующий высокопарафинистую нефтяную систему, готовили с использованием нефтяного парафина концентрацией 6 мас. % в *n*-декане. Согласно данным газовой хроматографии используемый нефтяной парафин (НП) представлен *n*-алканами ряда C<sub>16</sub>–C<sub>37</sub> с максимумом распределения, приходящимся на C<sub>27</sub>H<sub>56</sub>.

В 6 мас. %-ный раствор нефтяного парафина в *n*-декане (НП-д) вносили бензольные (БС) или спиртобензольные (СБС) смолы в виде раствора в хлороформе (1:2). Ранее [20], было показано, что добавка 0.3 мас. % силикагелевых смол приводит к существенному снижению вязкости, температур застывания, помутнения и золь-гель перехода в растворе 6 мас. % НП-д, поэтому БС и СБС вносили в исходный раствор в таком же количестве.

Вторая серия экспериментов заключалась в обработке раствора НП-д ультразвуком в течение 10 мин и последующем внесении 0.3 мас. % смол в раствор НП-д. БС и СБС выделяли из нефти Усинского месторождения по стандартным методикам [21].

### Методы

Обработку раствора НП-д проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора УЗДН-2Т. Установка содержит магнитострикционный преобразователь (рабочая частота 22 кГц) и стержневой волновод с диаметром рабочего торца инструмента 1.72 см. КПД преобразователей такого типа составляет 30–40% [22]. Оценку величины акустической мощности колебаний, поглощаемых средой, проводили калориметрическим методом [23]. В качестве среды использовали дистиллированную воду. Мощность УЗО составляла 42 Вт. Обработку осуществляли в технологической камере объемом 0.1 дм<sup>3</sup>, поэтому акустическая мощность для реализации исследуемых процессов составила не менее 420 Вт/дм<sup>3</sup>. Интенсивность ультразвука при радиусе торца преобразователя 0.86 см равна 18 Вт/см<sup>2</sup>. Время обработки 0.1 дм<sup>3</sup> исследуемых

растворов составляло 10 мин при температуре окружающей среды 20°C.

Процесс осадкообразования исследовали с использованием установки, работающей по принципу «холодного стержня» при следующих условиях: температура стержня 8°C, температура образца 30°C, время эксперимента 1 ч, навеска образца 40 г. Массу осадка, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически и полученные значения пересчитывали на 100 г раствора. Ингибирующую способность смол (*I*, %) рассчитывали по формуле:

$$I = \frac{m_0 - m_c}{m_0} \times 100,$$

где  $m_0$  – масса осадка из исходного раствора,  $m_c$  – масса осадка из раствора со смолами или после комплексной обработки (УЗО + смолы).

Полученные осадки адсорбировали на силикагеле и помещали в экстрактор Сокслета. Для выделения фракции насыщенных УВ (парафиновая фракция) использовали *n*-гексан, ароматических соединений – смесь 95:5 = гексан:бензол, об. %. Далее десорбировали с силикагеля бензольные (растворитель бензол) или спиртобензольные (растворитель 50:50 = бензол:этанол, об. %) смолы. Смеси вещество-растворитель фильтровали для удаления частиц силикагеля и упаривали на роторном испарителе.

Затем парафиновую фракцию и смолы помещали в вакуумную печь до полного высыхания (60°C, 48 ч). БС и СБС, выделенные из осадков, полученных после добавки к раствору НП-д только нефтяных смол, обозначим БС-1 и СБС-1 соответственно; нефтяные смолы, выделенные из осадков после комплексного воздействия на раствор НП-д, – БС-2 и СБС-2.

Парафиновую фракцию осадков (ПФО) и нефтяные смолы исследовали с использованием метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 400–4000 см<sup>-1</sup>. Обработку спектров и определение оптической плотности проводили с помощью программного обеспечения OMNIC 7.2 Thermo Nicolet Corporation. Для определения относительного содержания структурных фрагментов ПФО использовали следующие характеристические полосы поглощения (п. п.): 1730 см<sup>-1</sup> – С=О-группы

**Таблица 1.** Влияние способа обработки на массу осадков и их групповой состав

Образец	Масса осадка, г/100 г	I, %	Содержание, мас. %		
			парафиновая фракция	ароматические соединения	нефтяные смолы
Исходный	14.0	–	100.00	отс.	отс.
+УЗО	15.2	–9	100.00	отс.	отс.
+БС	8.6	38	99.30	след.	0.70
+УЗО + БС	3.6	74	98.90	след.	1.10
+СБС	10.5	25	99.40	отс.	0.60
+УЗО + СБС	8.8	37	99.55	отс.	0.45

в сложных эфирах,  $1650\text{ см}^{-1}$  – С=О-группы в амидах,  $1600\text{ см}^{-1}$  – С=C-связи ароматического кольца,  $1465\text{ см}^{-1}$  – алифатические С–Н-связи,  $1380\text{ см}^{-1}$  – СН<sub>3</sub>-группы,  $1030\text{ см}^{-1}$  – S=O-группы,  $720\text{ см}^{-1}$  – (СН<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-группы в алифатических структурах с  $n > 4$ . Относительное содержание структурного фрагмента оценивали по спектральному коэффициенту, рассчитанному из отношения интегральной оптической плотности, соответствующей характеристической п. п., к интегральной оптической плотности п. п.  $1465\text{ см}^{-1}$ , использованной как внутренний стандарт.

ПФО растворяли в толуоле и определяли индивидуальный состав насыщенных УВ с использованием высокотемпературного газового хроматографа «Хромос 1000» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой НТ-5 (фаза – 100% полидиметилсилоксан) длиной 15 м с внутренним диаметром 0.25 мм. В качестве газа-носителя использовали гелий. Хроматограммы получали в режиме линейного программирования температуры от 80 до 390°C со скоростью нагрева 15°C/мин. Конечную температуру поддерживали постоянной в течение 30 мин.

Исследование микроструктуры осадков НП проводили с использованием метода оптической микроскопии в проходящем свете на микроскопе АХЮ LAB.A1 Carl Zeiss. Микрофотографии обрабатывали с помощью программ Zen и Axio Vision от Zeiss. Температуру помутнения расплавленных осадков определяли на приборе ИНПН «Кристалл» марки SX-900K (Россия), который фиксирует изменение оптической плотности раствора при программируемом понижении температуры с заданной скоростью. В ходе анализа пробу охлаждают до тех

пор, пока кристаллы парафинов не сформируются и не регистрируются системой оптического мониторинга. Температуру застывания растворов фиксировали с использованием прибора этой же серии SX-800.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Количество и состав осадков*

Степень воздействия ультразвука и нефтяных смол на исследуемую высокопарафинистую систему оценивали по количеству осадков, выделившихся на «холодном стержне» (табл. 1). Видно, что УЗО раствора стимулирует процесс осадкообразования, способствуя тем самым увеличению количества осадка. Нефтяные смолы, введенные в раствор НП-д, существенно повышают седиментационную устойчивость нефтеподобной системы, причем БС в большей степени, чем СБС. Введение нефтяных смол в предварительно обработанный ультразвуком раствор способствует дополнительному снижению массы осадка в 2.2 и 1.2 раза для БС и СБС соответственно. Максимальная степень ингибирования (I) осадкообразования (74%) достигнута после комплексного воздействия ультразвука и БС (табл. 1).

Содержание парафинов и нефтяных смол, вовлеченных в отложения, также представлено в табл. 1. Основная фракция в составе осадков – парафиновая; ароматические соединения либо отсутствуют, либо содержатся в следовых количествах. В осадках, полученных после добавления к раствору НП-д нефтяных смол и комплексной обработки, содержание смол составляет 0.45–1.10 мас. %.

**Таблица 2.** Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах смол

Смолы	Положение полосы поглощения, см <sup>-1</sup>						
	720+1380/1600 <sup>a</sup>	1730	1650	1600	1380	1030	725
		нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см <sup>-1</sup> , отн. ед.					
БС	2.214	0.217	0.182	0.328	0.597	0.224	0.131
БС-1	2.557	0.481	0.254	0.321	0.607	0.299	0.231
БС-2	2.669	0.460	0.209	0.309	0.642	0.294	0.191
СБС	2.383	0.415	0.302	0.279	0.631	0.420	0.136
СБС-1	2.068	0.730	0.389	0.354	0.679	0.537	0.164
СБС-2	1.843	0.663	0.460	0.482	0.733	0.750	0.155

<sup>a</sup> Степень алифатичности.

**Таблица 3.** Нормированные оптические плотности полос поглощения в ИК-спектрах парафиновой фракции осадков

Образец	Положение полосы поглощения, см <sup>-1</sup>	
	720	1380
	нормированные оптические плотности относительно полосы 1465 см <sup>-1</sup> , отн. ед.	
Исходный осадок	0.307	0.438
+УЗО	0.298	0.434
+БС	0.663	0.214
+УЗО + БС	0.740	0.158
+СБС	0.445	0.307
+УЗО + СБС	0.771	0.237

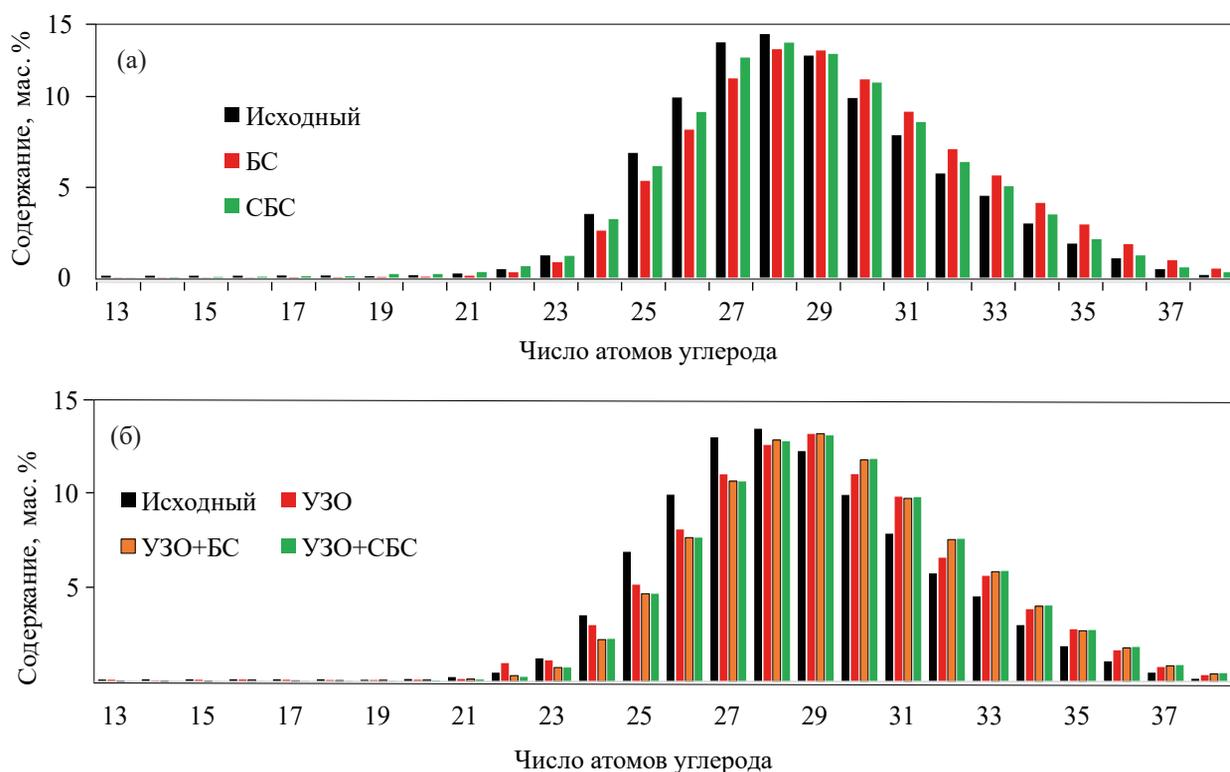
Структурно-групповой состав компонентов (парафиновая фракция и смолы), выделенных из осадков, исследован методом ИК-спектроскопии. БС-1 и БС-2 в составе осадков характеризуются более высокой степенью алифатичности, бóльшим содержанием (СН<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-групп с  $n > 4$ , но меньшей степенью разветвленности, ароматичности и количеством гетероатомов по сравнению с СБС-1 и СБС-2 (табл. 2). Структурно-групповой состав бензольных смол (БС-1 и БС-2), выделенных из различных осадков, также различается. Бензольные смолы, вовлекаемые в процесс осадкообразования после комплексного воздействия (БС-2), характеризуются более высокой степенью алифатичности и разветвленности, содержанием (СН<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-групп и меньшим числом гетероатомных групп по сравнению с БС-1.

Различия в структурно-групповом составе спиртобензольных смол более выражены, чем в бензольных. Значение степени алифатичности, содержание (СН<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-групп с  $n > 4$  в СБС-2 ниже, а степени ароматичности и разветвленности выше, чем в

СБС-1. Содержание S=O- и C=O-групп в сложных эфирах в СБС-2 ниже, чем в СБС-1, а в амидах, наоборот, выше.

По сравнению с исходными смолами (БС, СБС) степень алифатичности в БС-1 и БС-2 растет, а в СБС-1 и СБС-2 снижается, содержание ароматических структур изменяется антибатно. Спектральные коэффициенты, отражающие наличие гетероатомных структур, содержание (СН<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-групп и степень разветвленности, увеличиваются для всех образцов (БС-1, БС-2, СБС-1, СБС-2) по сравнению с исходными нефтяными смолами. Различные тенденции в изменении состава нефтяных смол, выделенных из осадков, могут свидетельствовать о разном механизме действия бензольных и спиртобензольных смол.

Согласно данным ИК-спектроскопии (табл. 3) ПФО, полученные из исходного раствора и раствора после УЗО, характеризуются практически одинаковым содержанием парафиновых структур с длиной метиленовых цепочек больше 4. Смолы,



**Рис. 1.** Влияние условий обработки на молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в составе парафиновой фракции осадков нефтяного парафина: а – исходный осадок, +БС, +СБС; б – исходный осадок, +УЗО, +УЗО + БС, +УЗО + СБС.

добавленные в исходный раствор, приводят к изменению соотношения *n*-алканы : изоалканы – более, чем в 2 раза увеличивается содержание *n*-алканов, особенно в присутствии БС, а изоалканов – уменьшается. Такая же тенденция прослеживается после комплексной обработки раствора – содержание парафиновых структур еще в большей степени увеличивается, а разветвленных – снижается, что связано со стерическими затруднениями при кристаллизации последних.

Индивидуальный состав *n*-алканов ПФО, выделенных из осадков, исследован методом газовой хроматографии. В образцах обнаружено присутствие *n*-алканов состава C<sub>13</sub>–C<sub>38</sub>, характер их распределения мономодальный (рис. 1а и рис. 1б). Обработка растворов НП-д не влияет на характер молекулярно-массового распределения (ММР) *n*-алканов, однако после УЗО и комплексного воздействия на хроматограммах ПФО наблюдается смещение максимума ММР *n*-алканов на C<sub>29</sub>H<sub>60</sub>, а

также увеличение доли высокомолекулярных *n*-парафинов (C<sub>29</sub>–C<sub>38</sub>) по сравнению с исходным образцом (рис. 1б, табл. 4).

Снижение содержания *n*-алканов C<sub>13</sub>–C<sub>28</sub> в ПФО и концентрирование высокомолекулярной фракции C<sub>29</sub>–C<sub>38</sub> в большей степени проявляется в присутствии БС, чем после введения в исходный раствор СБС, которые, вероятно, способны удерживать в растворе более «тяжелые» молекулы *n*-алканов (табл. 4).

#### Свойства осадков

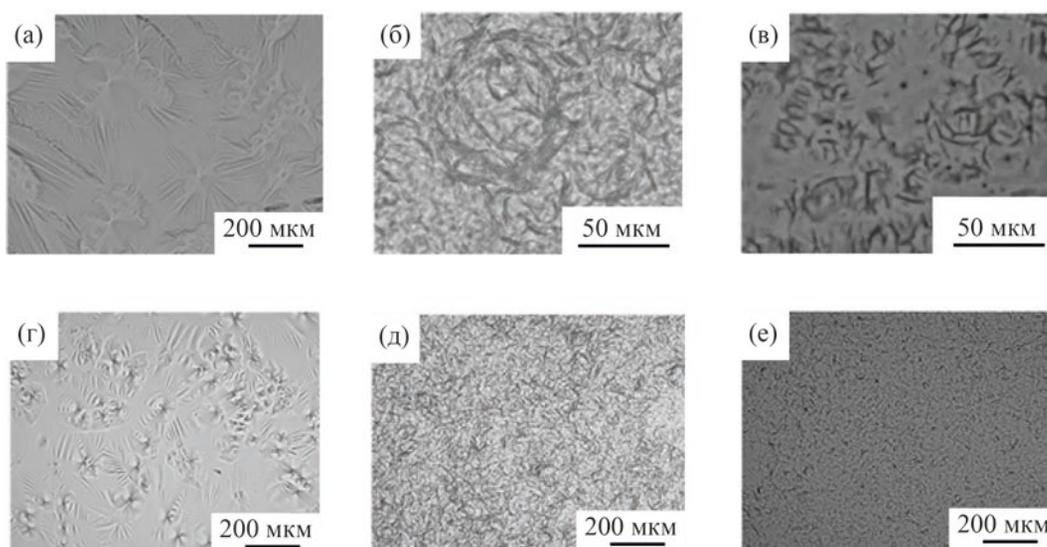
Обработка раствора влияет не только на массу и состав осадков, но и на их структуру. Согласно данным оптической микроскопии, приведенным ранее в работе [24], осадок исходного раствора НП-д представлен радиально-лучистыми кристаллическими агрегатами диаметром до 250 мкм и фибриллярными кристаллами длиной 30–240 мкм (рис. 2а). В присутствии БС микроструктура исход-

**Таблица 4.** Влияние условий обработки на содержание *n*-алканов в составе парафиновой фракции осадков

Образец	Содержание, мас. %	
	C <sub>13</sub> –C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub> –C <sub>38</sub>
Исходный осадок	53	47
+УЗО	44	56
+БС	43	57
+УЗО + БС	41	59
+СБС	49	51
+УЗО + СБС	41	59

ного НП полностью разрушается с образованием осадка волокнистой неупорядоченной структуры с включениями фибрилл (рис. 2б). После добавления в раствор СБС осадок представляет собой систему параллельно ориентированных структурных единиц, расположенных хаотично (рис. 2в). После ультразвукового воздействия на исходный раствор повышается степень дисперсности агрегатов в осадке при неизменной форме кристаллов парафинов (рис. 2г). Совместное воздействие УЗО и нефтяных смол приводит к более существенному изменению структуры кристаллизующегося НП: в присутствии БС формируется осадок с элементами дендритов (рис. 2д), а при добавлении СБС – аморфный осадок с включением стержнеобразных частиц (рис. 2е).

Свойства осадков можно характеризовать такими параметрами, как температура помутнения ( $T_n$ ) и застывания ( $T_z$ ). Для исследуемых осадков  $T_n$  увеличивается в ряду: исходный → +УЗО → +СБС → +БС → +УЗО + СБС → +УЗО + БС и составляет 27.6, 28.1, 29.6, 30.4, 30.6, 31.9°C соответственно (рис. 3). Такая последовательность изменения температуры помутнения может быть обусловлена как увеличением доли высокомолекулярных *n*-алканов в составе ПФО (табл. 3), так и количеством и структурой введенных нефтяных смол. Согласно полученным результатам максимальная температура помутнения характерна для осадка после комплексного воздействия в присутствии БС. Этот осадок содержит наибольшее количество высокомолекулярной фракции *n*-алканов и



**Рис. 2.** Микрофотографии кристаллической структуры осадков, выделенных из растворов НП-д: а – НП-д; б – НП-д + БС; в – НП-д + СБС; г – НП-д + УЗО; д – НП-д + УЗО + БС; е – НП-д + УЗО + СБС.

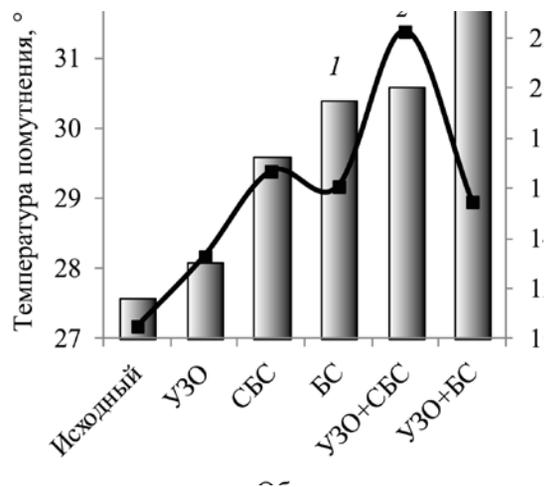


Рис. 3. Влияние условий обработки на температуры помутнения (1, столбцы) и застывания осадков (2, кривая).

смола с длинными алифатическими заместителями (табл. 1, 3, 4), способными формировать центры зародышей кристаллов по аналогии с действием синтетических присадок. Несмотря на одинаковое содержание фракции  $C_{29}-C_{38}$  температура помутнения осадков после комплексной обработки раствора в присутствии СБС ниже, так как, во-первых, в парафиновых отложениях содержится меньше СБС, а, во-вторых, ниже степень их алифатичности по сравнению с БС (2.068 против 2.557).

Температура застывания углеводородных систем определяется общим содержанием парафиновых УВ, ММР и повышается с увеличением доли высокомолекулярных  $n$ -алканов. Температура застывания исследуемых осадков растет в ряду: исходный осадок ( $10.5^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  +УЗО ( $13.3^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  +УЗО + БС ( $15.5^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  +БС ( $16.1^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  +СБС ( $16.7^{\circ}\text{C}$ )  $\rightarrow$  +УЗО + СБС ( $22.3^{\circ}\text{C}$ ) (рис. 3). Выявленная последовательность увеличения  $T_3$  может быть обусловлена несколькими причинами. Во-первых, увеличение доли высокомолекулярных  $n$ -алканов приводит к росту  $T_3$  всех осадков по сравнению с исходным. Во-вторых, близкие значения  $T_3$  характерны для осадков, содержащих близкие количества смол (БС и СБС) (табл. 1, рис. 3). И в-третьих, количество смол, сконцентрировавшихся в осадке, в значительной степени определяет его  $T_3$ . Минимальное значение  $T_3$  осадков, полученных из растворов после комплексной обработки, определено для осадка УЗО + БС, максимальное – осадка УЗО + СБС (рис. 3). В первом из перечисленных

образцов концентрация смол в 2.4 раза выше, чем во втором, при одинаковом количестве фракции  $C_{29}-C_{38}$  и близких значениях  $(\text{CH}_2)_n$ -групп в алифатических структурах с  $n > 4$  (табл. 3). Таким образом, свойства осадков определяются как содержанием и составом парафиновых углеводородов, так и природой нефтяных смол.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено влияние условий обработки на состав и свойства осадков, выделенных из раствора нефтяного парафина в декане. Исследование группового состава осадков показало, что в процесс осадкообразования более активно вовлекаются бензолные смолы, которые содержат меньше ароматических структур с более длинными и разветвленными алифатическими заместителями. В присутствии бензолных смол формируются дендритные кристаллы с высокой седиментационной устойчивостью. Концентрация спиртобензолных нефтяных смол в осадках меньше, чем бензолных. В усредненной молекуле спиртобензолных смол, выделенных из осадков, алифатические заместители длиннее, ароматичность и полярность выше, чем в исходных смолах.

Осадки, полученные из раствора нефтяного парафина в декане после УЗО, введения смол или комплексного воздействия (УЗО + смолы), имеют более высокие температуры помутнения и застывания. Максимальная температура помутнения характерна для осадка после комплексного воздействия в присутствии бензолных смол. Этот осадок содержит наибольшее количество высокомолекулярной фракции  $n$ -алканов и смол с длинными алифатическими заместителями. Температура застывания осадков также имеет тенденцию к росту с увеличением доли  $n$ -алканов фракции  $C_{29}-C_{38}$ . Однако при одинаковом содержании этой фракции (осадки УЗО + БС и УЗО + СБС) температуру застывания определяет концентрация смол: минимальное значение  $T_3$  характерно для образца УЗО + БС, концентрация смол в котором максимальна.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Морозова. А.В., м. н. с., ИХН СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6381-9468>

Волкова Г.И., с. н. с., к.х.н., ИХН СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3986-8555>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Байдельдина О.Ж., Дарибаева Н.Г., Нуранбаева Б.М. Особенности строения и свойств парафинистых нефтей Казахстана, влияющие на эффективность мероприятий при борьбе с парафиноотложениями // Современные наукоемкие технологии. 2015. № 4. С. 100–106.
2. Яценко И.Г. Физико-химические свойства трудноизвлекаемых нефтей в зависимости от содержания парафинов // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2010. № 6. С. 39–48.
3. Abramov V.O., Abramova A.V., Bayazitov V.M., Altunina L.K., Gerasin A.S., Pashin D.M., Mason T.J. Sonochemical approaches to enhanced oil recovery // Ultrason. Sonochem. 2015. № 25. P. 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.014>
4. Abramov V.O., Abramova A.V., Bayazitov V.M., Mullakaev M.S., Marnosov A.V., Ildiyakov A.V. Acoustic and sonochemical methods for altering the viscosity of oil during recovery and pipeline transportation // Ultrason. Sonochem. 2017. № 35. P. 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.017>
5. Wang Z., Zeng J., Song H., Li F. Research on ultrasonic excitation for the removal of drilling fluid plug, paraffin deposition plug, polymer plug and inorganic scale plug for near-well ultrasonic processing technology // Ultrason. Sonochem. 2017. № 36. P. 162–167. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.11.026>
6. Волкова Г.И., Ануфриев Р.В., Юдина Н.В. Влияние ультразвуковой обработки на состав и свойства парафинистой высокосмолистой нефти // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 454–460. <https://doi.org/10.7868/S0028242116050208> [Volkova G.I., Anufriev R.V., Yudina N.V. Effect of ultrasonic treatment on the composition and properties of waxy high-resin oil // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 8. P. 683–688].
7. Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field // Key Engineering Materials. 2016. № 670. P. 55–61.
8. Агаев С.Г., Яковлев Н.С. Распределение n-алканов в продуктах электродепарафинизации дизельного топлива // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 125–129. <https://doi.org/10.7868/S0028242118020028> [Agaev S.G., Yakovlev N.S. Distribution of n-alkanes in the products of electric dewaxing of diesel fuel // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 3. P. 174–178. <https://doi.org/10.1134/S0965544118030027>].
9. Шарипов Р.Р., Фахрутдинов Р.З., Ваганов Б.Р., Куряшов Д.А., Башкирцева Н.Ю. Исследование кристаллообразования в дизельном топливе при низких температурах // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 15. С. 277–280.
10. Wang Z., Fang R., Guo H. Advances in ultrasonic production units for enhanced oil recovery in China // Ultrasonic Sonochem. 2020. V. 60. 104791. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104791>
11. Ануфриев Р.В., Волкова Г.И., Юдина Н.В. Влияние состава дисперсионной среды на свойства высокопарафинистых дисперсных систем, обработанных ультразвуком // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 4. С. 45–53.
12. Beshagina E.V., Yudina N.V., Loskutova Y.V., Krutey A.A. Paraffin blockage specifics in model petroliferous systems // Procedia Chemistry. 2014. № 10. P. 229–235.
13. Петухова А.В., Калинина Т.В., Волкова Г.И. Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на структурно-механические свойства раствора нефтяного парафина в декане // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 7. С. 35–44.
14. Юдина Н.В., Небогина Н.А., Прозорова И.В. Состав смолисто-асфальтеновых компонентов межфазных слоев водонефтяных эмульсий. 2021. [Yudina N.V., Loskutova Yu.V. Formation of organic deposits in model petroleum systems // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 6. P. 693–698. <https://doi.org/10.1134/S0965544120060110>].
15. Литвинцев И.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В., Прозорова И.В. Эффективность присадок, ингибирующих осадкообразование в нефтегазоконденсатных смесях // Нефтяное хозяйство. 2018. № 2. С. 85–89. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2018-2-85-89>.
16. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Носиков Б.В. Химия минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1959. 415 с.
17. Тронов В.П. Механизм образования смолопарафиновых отложений и борьба с ними. М.: Недра, 1969. 192 с.
18. Xu J., Xing Sh., Qian H., Chen Sh., Wei X., Zhang R., Li L., Guo. X. Effect of polar/nonpolar groups in comb-type copolymers on cold flowability and paraffin crystallization of waxy oils // Fuel. 2013. V. 103. P. 600605. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.027>

19. *Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В.* Кристаллизация нефтяных парафинов в присутствии поверхностно-активных веществ // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2007. № 2. С. 1–8. [http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Beshagina/Beshagina\\_1.pdf](http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Beshagina/Beshagina_1.pdf).
20. *Morozova A.V., Volkova G.I.* Effect of the petroleum resin structure on the properties of a petroleum-like system // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 10. P. 1153–1160. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100086>
21. *Абрютина Н.Н., Абушаева В.В., Арефьев О.А.* Современные методы исследования нефтей: Справочно-методическое пособие. Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.
22. *Abramov O.V., Abramov V.O., Mullakaev M.S., Artem'ev V.V.* The efficiency of ultrasonic oscillations transfer into the load // *Acoustical Physics*. 2009. V. 55. № 6. P. 894–909.
23. *Муллагаев М.С.* Ультразвуковая интенсификация технологических процессов добычи и переработки нефти, очистки нефтезагрязненных вод и грунтов. Дис. докт. техн. наук. Московский государственный университет инженерной экологии. М., 2011. 391 с.
24. *Морозова А.В., Волкова Г.И.* Влияние нефтяных смол и ультразвуковой обработки на свойства нефтеподобной системы // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28. № 5. С. 508–514. <https://doi.org/10.15372/KhUR20202570> [*Morozova A.V., Volkova G.I.* The effect of petroleum resins and ultrasonic treatment on the properties of an petroleum-like system // *Chem. Sustain. Develop.* 2020. V. 28. P. 494–500. <https://doi.org/10.15372/CSD20202570>].

## ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ ИЗ БИОМАССЫ ПРОКАРИОТ. СООБЩЕНИЕ 4: ОБРАЗОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ-БИОМАРКЕРОВ ИЗ БИОМАССЫ БАКТЕРИЙ *HALOMONAS TITANICAE*, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НЕФТИ РОМАШКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2022 г. А. А. Юсупова<sup>1</sup>, М. В. Гируц<sup>1</sup>, Д. С. Вылекжанина<sup>1</sup>,  
Е. М. Семенова<sup>2</sup>, Г. Н. Гордадзе<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, 117312 Россия

\*E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 24 января 2022 г.

После доработки 3 февраля 2022 г.

Принята к публикации 23 марта 2022 г.

Исследованы закономерности распределения нефтяных углеводородов-биомаркеров (УВ-биомаркеров) – *n*-алканов, изопренанов, *n*-алкилциклогексанов, стеранов, терпанов и *n*-алкилбензолов – в растворимой части биомассы бактерий и продуктах термоллиза нерастворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae*, выделенных из нефти месторождения (м-ия) Ромашкинское. Показано, что относительное распределение углеводородов-биомаркеров в растворимой части исследуемых бактерий ближе к таковому в нефти месторождения Ромашкинское по сравнению с их распределением в продуктах термоллиза нерастворимой части бактерий. Как в растворимой части, так и в продуктах термоллиза нерастворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae* найдены гомологические ряды *n*-алканов состава C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub>, изопренанов состава C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>, *n*-алкилциклогексанов состава C<sub>10</sub>–C<sub>30</sub>, *n*-алкилбензолов состава C<sub>10</sub>–C<sub>30</sub>. Среди изопренанов образуется и псевдерегулярный изопренан состава C<sub>17</sub>, отсутствующий во всех нефтях. Предполагается, что он образуется из нерегулярного изопренана – сквалена, который обнаружен как в растворимой части, так и в продуктах термоллиза нерастворимой части бактерий *Halomonas titanicae*. Среди циклических УВ во всех случаях наблюдается образование тетра- и пентациклических соединений (стеранов и терпанов). Величины генетического показателя – отношения пристан/фитан, а также распределение регулярных стеранов C<sub>27</sub>–C<sub>29</sub> близки к таковым в нефти Ромашкинского месторождения.

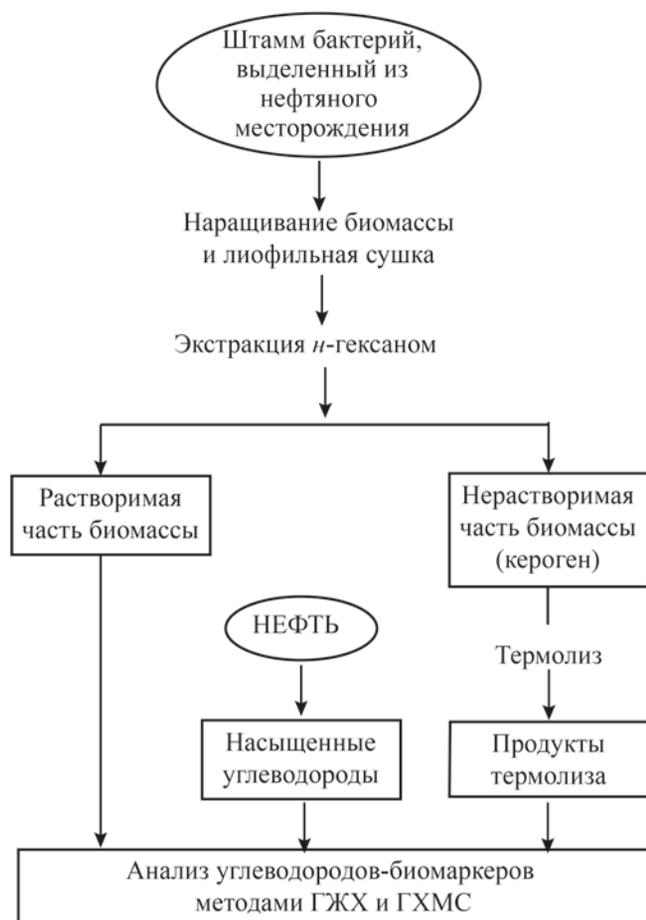
**Ключевые слова:** происхождение нефти, нефтяные углеводороды, *n*-алканы, изопренаны, стераны, терпаны, бактерии *Halomonas titanicae*, сквален

**DOI:** 10.31857/S002824212202006X, **EDN:** ERHUPH

Представленная работа является продолжением исследований в области моделирования процессов образования нефти из биомассы прокариот [1–7].

В первом сообщении были изучены закономерности распределения насыщенных УВ-биомаркеров (*n*-алканов, изопренанов, стеранов и терпанов), образующихся из биомассы индивидуальных архей *Thermoplasma* sp., выделенных из источника «Нефтяная площадка» кальдеры вулкана Узон (Камчатка, Россия) [4].

В Сообщении 2 [5] и Сообщении 3 [6] были изучены закономерности распределения насыщенных УВ-биомаркеров, образующихся из бактерий, соответственно, *Geobacillus jurassicus* и *Shewanella putrefaciens*, выделенных из биодеградированной нефти м-ния Даган, а также в продуктах термоллиза асфальтенов этой нефти. Было показано, что как в растворимой части, так и в продуктах термоллиза нерастворимой части бактерий *Geobacillus jurassicus* и *Shewanella putrefaciens*, образуются



**Схема.** Схема исследования бактерий *Halomonas titanicae* ТАТ1 (VKM В-3500D), выделенных из нефти м-ия Ромашкинское, скв. 26426.<sup>1</sup>

нефтяные УВ-биомаркеры. Вместе с тем, было отмечено, что, в отличие от растворимой части биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens*, в растворимой части бактерий *Geobacillus jurassicus* стераны и терпаны не образуются. В термолизатах нерастворимой части исследуемых бактерий полициклические УВ-биомаркеры образуются в обоих случаях. Относительное распределение алифатических и полициклических УВ-биомаркеров соответствует нефтям морского генезиса низкой степени зрелости. Как в растворимой части, так и в продуктах термолиза нерастворимой части данных бактерий найден неопредельный нерегулярный изопренен сквален (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен). Таким образом, было показано, что исследуемые бактерии вносят

различный вклад в образование УВ-биомаркеров нефти.

В работе [7] нами экспериментально доказано, что углеводороды, находящиеся в самой «молодой» нефти кальдеры вулкана Узон образовались из микробных сообществ, выделенных из той же Нефтяной площадки.

Настоящее, четвертое сообщение, посвящено бактериям *Halomonas titanicae*, выделенным из нефтяного месторождения Ромашкинское.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были выбраны бактерии *Halomonas titanicae* ТАТ1 (VKM В-3500D), выделенные из добывающей скважины м-ия Ромашкинское, скв. 26426 [8, 9].

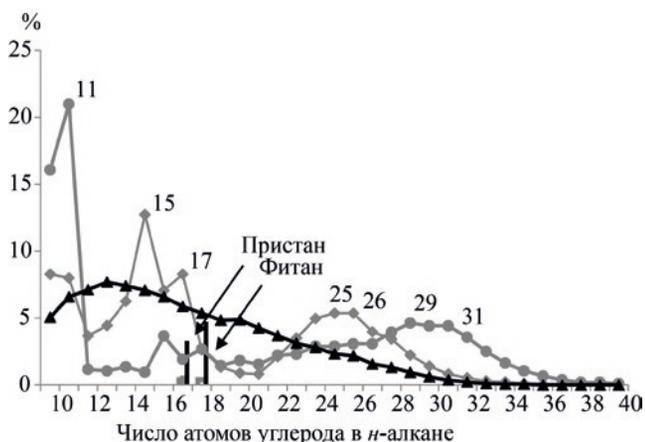
Биомассу исследуемых бактерий лиофилизировали при температуре 25°C, давлении  $10 \times 10^{-7}$  МПа, в течение 24 ч.

Экстракцию лиофилизированной биомассы бактерий *Halomonas titanicae* осуществляли на магнитной мешалке *n*-гексаном, предварительно перегнанным на ректификационной колонке. Экстракцию проводили до полного исчезновения растворимой части. Нерастворимую часть биомассы бактерий подвергали мягкому термолизу при 330°C в стеклянной запаянной ампуле.

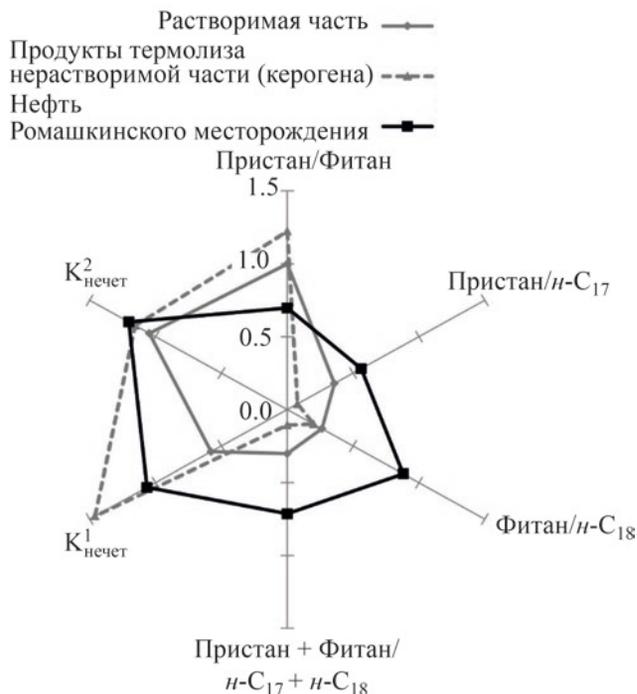
Анализ УВ-биомаркеров в растворимой части, продуктах термолиза нерастворимой части биомассы бактерий, а также исходной нефти проводили методами капиллярной газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и хроматомасс-спектрометрии (ХМС). ГЖХ проводили на приборе Bruker 430-GC с пламенно-ионизационным детектором, программирование температуры от 80 до 320°C – со скоростью подъема 4°/мин. Газ-носитель – водород. Разделение УВ осуществляли на капиллярных колонках с неподвижными фазами HP-1MS и HP-1 (25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм). Газ-носитель – гелий.

ХМС-исследование в режиме электронной ионизации осуществляли на приборе Agilent 6890N/5975C. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации составляла 250°C. Использовали режим МВИ с записью следующих характеристических ионов:  $m/z$  71 – для *n*-алканов и изопренанов,  $m/z$  217 и 218 – для стеранов,  $m/z$  191 и 177 – для терпанов. Программиро-

<sup>1</sup> ГЖХ – газо-жидкостная хроматография, ХМС – хроматомасс-спектрометрия.



**Рис. 1.** Распределение *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub> и изопренов *изо*-C<sub>19</sub>–*изо*-C<sub>20</sub> в растворимой части (●), продуктах термоллиза нерастворимой части (◆) биомассы бактерий *Halomonas titanicae* и нефти м-ия Ромашкинское (▲), скв. 26426.



**Рис. 2.** Сравнительная характеристика *n*-алканов и изопренов растворимой части, продуктов термоллиза нерастворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae* и нефти м-ия Ромашкинское, скв. 26426.

вание температуры осуществляли от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°/мин. Идентификацию соединений осуществляли путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST 2.0.

Выше представлена схема исследования бактерий *Halomonas titanicae* ТАТ1 (VKM В-3500D), выделенных из нефти м-ия Ромашкинское, скв. 26426 (см. схему).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

***n*-Алканы и изопрены.** На рис. 1 представлено распределение *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub> и изопренов *изо*-C<sub>19</sub>–*изо*-C<sub>20</sub> в растворимой части, про-

дуктах термоллиза нерастворимой части бактерий *Halomonas titanicae* и нефти м-ия Ромашкинское, скв. 26426. В растворимой части, продуктах термоллиза нерастворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae*, выделенных из нефти м-ия Ромашкинское и в исходной нефти образуется гомологический ряд *n*-алканов C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub> и изопренов C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>. Из табл. 1 и рис. 2 нетрудно заме-

**Таблица 1.** Сравнительная характеристика растворимой части, продуктов термоллиза нерастворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae*, выделенных из нефти месторождения Ромашкинское, и этой нефти по *n*-алканам и изопренам<sup>а</sup>

Образец	Пристан/ фитан	Пристан/ <i>n</i> -C <sub>17</sub>	Фитан/ <i>n</i> -C <sub>18</sub>	Пристан+фитан/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> + <i>n</i> -C <sub>18</sub>	K <sup>1</sup> <sub>нечет</sub>	K <sup>2</sup> <sub>нечет</sub>	Сквален/ <i>n</i> -C <sub>28</sub>
Растворимая часть	1.00	0.36	0.26	0.30	0.58	1.05	1.21
Продукты термоллиза нерастворимой части (керогена)	1.22	0.08	0.20	0.11	1.46	1.15	0.19
Нефть м-ия Ромашкинское	0.70	0.56	0.88	0.71	1.07	1.20	0.12

<sup>а</sup> K<sup>1</sup><sub>нечет</sub> = (*n*-C<sub>13</sub> + *n*-C<sub>15</sub> + *n*-C<sub>17</sub> + *n*-C<sub>19</sub> + *n*-C<sub>21</sub>) / (*n*-C<sub>14</sub> + *n*-C<sub>16</sub> + *n*-C<sub>18</sub> + *n*-C<sub>20</sub> + *n*-C<sub>22</sub>); K<sup>2</sup><sub>нечет</sub> = (*n*-C<sub>25</sub> + *n*-C<sub>27</sub> + *n*-C<sub>29</sub> + *n*-C<sub>31</sub> + *n*-C<sub>33</sub>) / (*n*-C<sub>26</sub> + *n*-C<sub>28</sub> + *n*-C<sub>30</sub> + *n*-C<sub>32</sub> + *n*-C<sub>34</sub>); сквален – 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен.



Рис. 3. Распределение *n*-алкилциклогексанов состава  $C_{10}$ – $C_{30}$  в растворимой части, продуктах термолитиза нерастворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae* и нефти м-ия Ромашкинское, скв. 26426.

тить, что наблюдаются близкие величины отношения генетического показателя пристан/фитан. Так, в растворимой части и продуктах термолитиза нерастворимой части биомассы бактерий этот показатель составляет 1.00 и 1.22 соответственно, а в исследуемой нефти – 0.7. Кроме того, во всех случаях бактерии *Halomonas titanicae* генерируют нерегулярный непредельный изопрен сквален (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен). Величина отношения сквалена к близкокипящему *n*-алкану  $C_{28}$  в растворимой части больше и составляет 1.21 против 0.19 и 0.12 в продуктах термолитиза нерастворимой части и в нефти м-ия Ромашкинское, соответственно.

Вместе с тем, относительное распределение *n*-алканов разное. Так, в растворимой части наблюдается значительное превалирование низкомолекулярных *n*-алканов состава  $C_{10}$  и  $C_{11}$  по сравнению с остальными *n*-алканами, среди которых наблюдается одновременное превалирование *n*-алканов как с четным числом атомов углерода в молекуле ( $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ), так и с нечетным ( $C_{29}$ ,  $C_{31}$ ). В то же время в продуктах термолитиза нерастворимой части биомассы бактерий превалируют как низко-, так и высокомолекулярные *n*-алканы с нечетным числом атомов углерода в молекуле состава  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  и  $C_{25}$ , соответственно, в отличие от нефти м-ия Ромашкинское, где наблюдается убывающее распределение *n*-алканов с максимумом на  $C_{13}$  (рис. 1).



Рис. 4. Распределение *n*-алкилбензолов состава  $C_{10}$ – $C_{30}$  в растворимой части, продуктах термолитиза нерастворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae* и нефти м-ия Ромашкинское, скв. 26426.

***n*-Алкилциклогексаны и *n*-алкилбензолы.** Как в растворимой части, так и в продуктах термолитиза нерастворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae*, выделенных из нефти Ромашкинского месторождения, образуются *n*-алкилциклогексаны и *n*-алкилбензолы состава  $C_{10}$ – $C_{30}$ . Относительное распределение *n*-алкилциклогексанов в растворимой части и в термолитизатах различно. Вместе с тем, их относительное распределение в растворимой части наиболее близко таковому в исходной нефти (рис. 3).

Что касается относительного распределения *n*-алкилбензолов состава  $C_{10}$ – $C_{30}$ , то наблюдается довольно близкое распределение между углеводородами нефти и углеводородами, образующимися из бактерий *Halomonas titanicae* (рис. 4).

Необходимо отметить, что би- и триароматические углеводороды из биомассы бактерий практически не образуются.

**Стераны и терпаны.** В табл. 2 и 3 и на рис. 5 представлена сравнительная характеристика растворимой части, продуктов термолитиза нерастворимой части бактерий *Halomonas titanicae*, выделенных из нефти м-ия Ромашкинское, и этой нефти по стеранам и терпанам. В растворимой части и в продуктах термолитиза нерастворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae* наблюдается нефтяное распределение прегнанов и стеранов состава  $C_{21}$ – $C_{29}$ , а также терпанов состава  $C_{19}$ – $C_{35}$ .

**Таблица 2.** Сравнительная характеристика растворимой части биомассы бактерий, продуктов термолита нерастворимой части бактерий *Halomonas titanicae*, выделенных из нефти месторождения Ромашкинское, и самой нефти по стеранам

Образец	Регулярные стераны			Стераны C <sub>29</sub>		
	C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub>	C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub>	C <sub>27</sub> :C <sub>28</sub> :C <sub>29</sub>	K <sub>зр</sub> <sup>1</sup>	K <sub>зр</sub> <sup>2</sup>	диа/рег
Растворимая часть	0.91	0.82	33:30:37	0.43	0.69	0.38
Продукты термолита нерастворимой части (керогена)	0.57	0.61	26:28:46	0.29	0.48	0.42
Нефть м-ия Ромашкинское	0.92	0.43	39:18:43	0.48	0.75	0.16

C<sub>27</sub>:C<sub>28</sub>:C<sub>29</sub> – регулярные стераны C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub>; K<sub>зр</sub><sup>1</sup> = αS/(αS+αR); K<sub>зр</sub><sup>2</sup> = αβ/(αβ+αR); диа/рег (диахолестаны 10α13β17α20S и 20RC<sub>27</sub>).

**Таблица 3.** Сравнительная характеристика растворимой части биомассы бактерий, продуктов термолита нерастворимой части бактерий *Halomonas titanicae*, выделенных из нефти месторождения Ромашкинское, и самой нефти по терпанам

Образец	Ts/Tm	Ts/(Ts + Tm)	Г <sub>29</sub> /Г <sub>30</sub>	M <sub>30</sub> /Г <sub>30</sub>	Г <sub>27</sub> :Г <sub>29</sub> :Г <sub>30</sub> :Г <sub>31</sub>	Три/пента	Тетра/три	Г <sub>30</sub> /Cт <sub>29</sub>
Растворимая часть	0.75	0.43	0.60	0.16	16:21:34:29	0.44	0.35	2.78
Продукты термолита нерастворимой части (керогена)	0.90	0.47	0.79	0.16	16:25:31:28	0.39	0.40	1.36
Нефть м-ия Ромашкинское	0.20	0.17	1.23	0.07	13:31:25:30	0.47	0.18	2.85

Ts – 22,29,30-трисноргопан (17α-метил, 18α); Tm – 22,29,30-трисноргопан (18α-метил, 17α); Г<sub>30</sub> – гопан – пентациклический терпан, C<sub>30</sub> (17α, 21β); Г<sub>29</sub> – норгопан (адиантан) – C<sub>29</sub> (17α, 21β); три – хейлантан, C<sub>21</sub> (13β, 14α); тетра – тетрациклический терпан, C<sub>24</sub> (13β, 14α)

Относительное содержание регулярных стеранов C<sub>27</sub>–C<sub>29</sub> и терпанов в растворимой части биомассы бактерий ближе к таковому в исходной нефти. Степень зрелости по стеранам C<sub>29</sub> продуктов термолита ниже, чем в нефти: коэффициенты зрелости K<sub>зр</sub><sup>1</sup> и K<sub>зр</sub><sup>2</sup> составляют 0.29 и 0.48 против 0.48 и 0.75 в нефти м-ия Ромашкинское, скв. 26426 (табл. 2). В равновесии значения этих коэффициентов составляют 0.55 и 0.78, соответственно [10]. Однако, несмотря на различия, распределение стеранов также напоминает нефти морского генезиса, аналогично распределению регулярных изопренов (рис. 5).

Некоторые различия в относительном распределении углеводородов-биомаркеров, в том числе и величины отношения диа/рег стеранов, в бактерии *Halomonas titanicae* с таковыми в нефтях объясняется тем, что в образование нефти Ромашкинского

месторождения вносили различный вклад не только исследованные бактерии, но и множество других бактерий, которые обитают в этом месторождении.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, как в растворимой части биомассы бактерий, так и в продуктах термолита нерастворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae* образуются те же углеводороды, что и в обычных нефтях, но их относительное содержание значительно отличается от такового в исходной нефти Ромашкинского м-ия, скв. 26426. Установлено, что распределение УВ-биомаркеров в растворимой части биомассы бактерий *Halomonas titanicae* ближе к их распределению в нефти месторождения Ромашкинское по сравнению с таковым в продуктах термолита нерастворимой части биомассы этих бактерий.

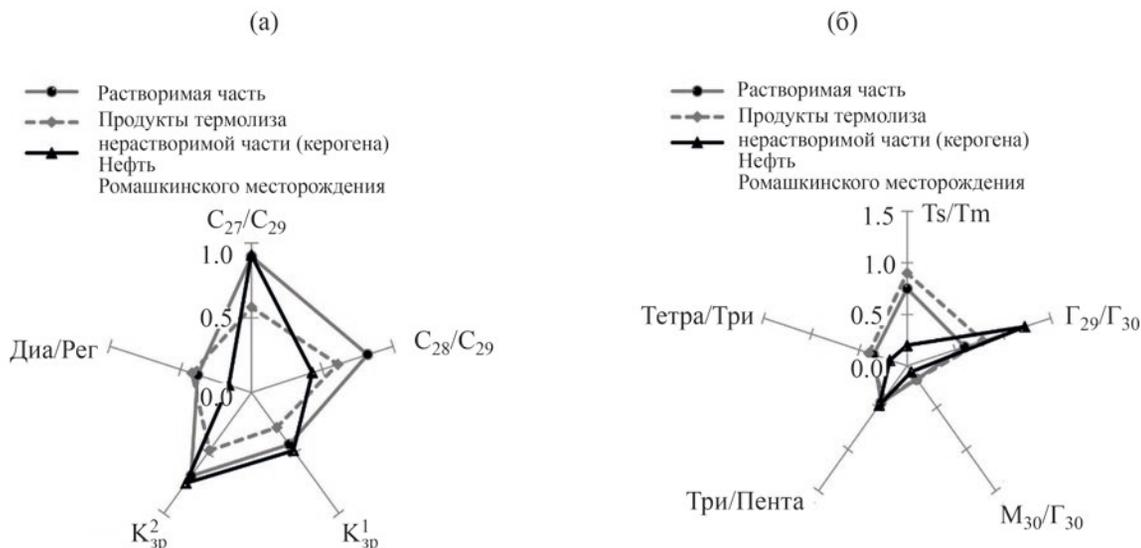


Рис. 5. Сравнительная характеристика стеранов (а) и терпанов (б) растворимой части, продуктов термоллиза нерастворимой части бактерий *Halomonas titanicae* и нефти м-ия Ромашкинское, скв. 26426.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.б.н., с.н.с. лаборатории нефтяной микробиологии ФИЦ Биотехнологии РАН Соколову Дяну Шамилевну за предоставленный образец бактерии *Halomonas titanicae*.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юсупова Алина Айдаровна, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2454-4200>

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

Вылежанина Дарья Сергеевна, магистрант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2629-9699>

Семенова Екатерина Михайловна, к.б.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5299-7656>

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.:РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015, 559 с.
2. Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Бактериальный синтез *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 5. С. 374–377. <https://doi.org/10.7868/S0028242113050092> [Stroeva A.R., Giruts M.V., Koshelev V.N., Gordadze G.N. Bacterial synthesis of *n*-Alkanes with an odd number of carbon atoms in the molecule // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. P. 331–334. <https://doi.org/10.1134/S0965544113050095>].
3. Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Моделирование процессов образования нефтяных углеводородов-биомаркеров путем термоллиза и термокатализа биомассы бактерий // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 352–359. <https://doi.org/10.7868/S0028242114050104> [Stroeva A.R., Giruts M.V., Koshelev V.N., Gordadze G.N. Modeling of formation of petroleum biomarker hydrocarbons by thermolysis and thermocatalysis of bacterium biomass // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. P. 347–354. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050107>].
4. Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Перевалова А.А., Кошелев В.Н. Образование углеводо-

- родов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 1. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы архей *Thermoplasma sp. archaea* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 2. С. 135–139. <https://doi.org/10.7868/S0028242118020041> [Gordadze G.N., Poshibaeva A.R., Giruts M.V., Perevalova A.A., Koshelev V.N. Formation of petroleum hydrocarbons from prokaryote biomass: 1. Formation of petroleum biomarker hydrocarbons from *Thermoplasma sp. archaea* biomass // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. P. 186–189. <https://doi.org/10.1134/S096554411803009X>].
5. Гордадзе Г.Н., Пошибаева А.Р., Гируц М.В., Гаянова А.А., Семенова Е.М., Кошелев В.Н. Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 2. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы бактерий *Geobacillus jurassicus*, выделенных из нефти // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 657–664. <https://doi.org/10.1134/S0028242118060035> [Gordadze G.N., Poshibaeva A.R., Giruts M.V., Gayanova A.A., Semenova E.M., Koshelev V.N. Formation of petroleum hydrocarbons from prokaryote biomass: 2. Formation of petroleum hydrocarbon biomarkers from biomass of *Geobacillus jurassicus* bacteria isolated from crude oil // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. P. 1005–1012. <https://doi.org/10.1134/S0965544118120034>].
6. Юсупова А.А., Гируц М.В., Семенова Е.М., Гордадзе Г.Н. Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот. Сообщение 3. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы бактерий *Shewanella putrefaciens*, и асфальтенов, выделенных из нефти // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 6. С. 1–10. <https://doi.org/10.31857/S0028242120060192> [Yusupova A.A., Giruts M.V., Semenova E.M., Gordadze G.N. Formation of petroleum hydrocarbons from prokaryote biomass: 3. Formation of petroleum biomarker hydrocarbons from biomass of *Shewanella putrefaciens* bacteria and asphaltenes isolated from crude oil // Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. P. 1216–1225. <https://doi.org/10.1134/S0965544120110195>].
7. Юсупова А.А., Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Прокариоты как источник нефтяных углеводородов-биомаркеров // Доклады РАН. Науки о земле. 2021. Т. 497. № 1. С. 30–36. <https://doi.org/10.31857/S2686739721030130> [Yusupova A.A., Giruts M.V., Gordadze G.N. Prokaryotes as a source of petroleum hydrocarbons // Doklady Earth Sciences. 2021. V. 497. Part 1. P. 211–216. <https://doi.org/10.1134/S1028334X21030132>].
8. Nazina T.N., Shestakova N.M., Pavlova N.K., Tatar-kin Y.V., Ivoilov V.S., Khisametdinov M.R., Sokolova D.Sh., Babich T.L., Tourova T.P., Poltarau A.B., Belyaev S.S., Ivanov M.V. Functional and phylogenetic microbial diversity in formation waters of a low-temperature carbonate petroleum reservoir. // International Biodeterioration & Biodegradation. 2012. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.07.008>.
9. Grouzdev D.S., Sokolova D.S., Poltarau A.B., Nazina T.N. Draft genome sequence of *Halomonas titanicae* strain TAT1, a hydrocarbon-oxidizing halophilic bacterium isolated from a petroleum reservoir in Russia // Microbiology Resource Announcements. 2020. V. 9. № 48. e01255–20. <https://doi.org/10.1128/MRA.01255-20>
10. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука. 1984. 264 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ *n*-ДЕКАНА И ЦИКЛОГЕКСАНА

Ziduan Zhang<sup>1,2</sup>, Lingxiao Zhou<sup>1,2</sup>, Bo Wang<sup>1,2</sup>, Xuejiao Chen<sup>3</sup>, Quan Zhu<sup>1,2,\*</sup>, Weiqiang Pang<sup>4</sup>

<sup>1</sup> School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, 610065 China

<sup>2</sup> Engineering Research Center of Combustion and Cooling for Aerospace Power, Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu, 610065 China

<sup>3</sup> Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing, 100074 China

<sup>4</sup> Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710065 China

\*E-mail: qzhu@scu.edu.cn

Поступила в редакцию 26 октября 2020 г.

После доработки 6 июня 2021 г.

Принята к публикации 28 января 2022 г.

Исследование характеристик термического крекинга и взаимодействия различных компонентов углеводородного топлива имеет большое значение для оптимизации рецептуры высокоэффективного углеводородного топлива. В данной работе изучался термический крекинг *n*-декана, циклогексана и их двухкомпонентной смеси в трубчатом реакторе при различных значениях температуры и давления. Газообразные и жидкие продукты были детально проанализированы с помощью различных методов газовой хроматографии. Основные газообразные продукты крекинга чистых *n*-декана и циклогексана похожи, а у основных жидких продуктов имеются определенные различия. В случае крекинга двухкомпонентной смеси общая степень превращения и выход газообразных продуктов оказались ниже теоретических значений. Степень превращения при крекинге *n*-декана в двухкомпонентной смеси ниже, чем чистого *n*-декана, а у циклогексана наблюдается противоположное изменение, причем этот эффект становится более очевидным по мере увеличения давления в реакции. Эти явления можно объяснить с помощью энергии диссоциации связи и механизма свободнорадикальной реакции. Давление влияет на путь свободнорадикальной реакции, при этом высокое давление в большей степени способствует протеканию бимолекулярной реакции переноса атома водорода, которая приводит к изменению состава продуктов. Основываясь на экспериментальных результатах, была выявлена закономерность взаимодействия *n*-декана и циклогексана.

**Ключевые слова:** термический крекинг, двухкомпонентная смесь, перенос атома водорода,  $\beta$ -элиминирование, свободные радикалы

**DOI:** 10.31857/S0028242122020071, **EDN:** ERQXUW

Конструкторы современных самолетов, скорость полета которых превышает 6 махов, в будущем могут столкнуться с проблемой чрезмерной тепловой нагрузки, действующей на камеру сгорания [1–2]. Для решения этой проблемы была предложена технология активного охлаждения, и ее применение привлекло пристальное внимание исследователей [3–9]. Эта технология, использует высокие характеристики поглощения тепла эндотермическим углеводородным топливом для пол-

ного охлаждения камеры сгорания. После того, как углеводородное топливо поглощает тепло, оно подвергается крекингу с образованием низкомолекулярных продуктов, имеющих более высокие характеристики сгорания.

Целый ряд исследователей провели множество экспериментов по изучению механизма пиролиза эндотермического углеводородного топлива (EHF) и распределения продуктов этой реакции. Rice и Kossiakoff [10] впервые предложили механизм

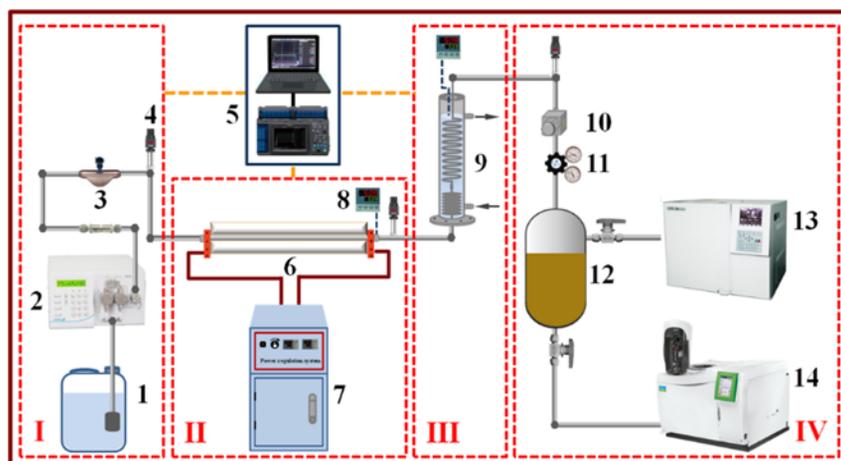
свободнорадикальной реакции крекинга углеводородов, а именно механизм Райса–Косякова (R–K). На основании этого Fabuss и др. [11] изучили влияние различных условий реакции на распределение продуктов и предложили механизм Fabuss, Smith и Satterfield (F–S–S). Механизмы R–K и F–S–S подходят для описания процесса пиролиза углеводородов при низком и высоком давлении, соответственно. Исходя из вышеупомянутых механизмов реакции, Zhou и др. [12–13] провели изучение механизма и поглощения энергии крекинга *n*-декана при сверхкритическом давлении и сравнили удельное теплотеплопоглощение *n*-декана при различных значениях давления. Yu и Eser [14] исследовали пиролиз *n*-алканов с разной длиной цепи при сверхкритическом давлении, а также изменение состава первичных и вторичных продуктов. Основываясь на исходном свободнорадикальном механизме, они обнаружили, что высокая температура и низкое давление более благоприятны для протекания при крекинге мономолекулярных радикальных реакций, таких как  $\beta$ -элиминирование, и приводит к увеличению содержания олефинов в продуктах реакции. Низкая температура и высокое давление более благоприятны для бимолекулярных радикальных реакций, таких как перенос атома водорода и присоединение радикалов, и приводит к увеличению содержания алканов в продуктах реакции. Liu и др. [15] изучали пиролиз ЕНФ при различных давлениях и предположили, что в реальном процессе пиролиза следует всесторонне учитывать как механизм R–K, так и механизм F–S–S. В то же время, с учетом потребностей практического применения, были установлены многие общие механизмы реакции крекинга углеводородного топлива, описывающие как саму реакцию, так и ее численное моделирование [16–22].

Однако, наибольшая часть представленных исследований пиролиза углеводородного топлива сосредоточена на отдельных соединениях, в то время как углеводородное топливо представляет собой смесь парафинов, циклоалканов и ароматических углеводородов. Для разработки и создания новых видов топлива необходимо понимать правила смешанного крекинга различных типов углеводородов. Поэтому внимание исследователей все больше привлекает изучение смешанного пиролиза как важного направления изучения пиролиза угле-

водородного топлива. Jiang и др. [23] исследовали термический крекинг смеси изододекана и *n*-додекана и обнаружили, что изододекан способствует крекингу *n*-додекана в их двухкомпонентной смеси. Yu и Eser [24] исследовали термический крекинг некоторых модельных двухкомпонентных смесей соединений – компонентов реактивного топлива, используемого в сверхкритических условиях, таких как *n*-додекан/*n*-бутилциклогексан, *n*-додекан/*n*-бутилбензол, *n*-додекан/*n*-декан и *n*-додекан/*n*-тетрадекан. Они обнаружили, что на степень превращения одного соединения при крекинге влияет присутствие второго соединения. Li и др. [25] исследовали термический крекинг экзотетрагидродициклопентадиена (JP-10), *изо*-октана и их двухкомпонентных смесей. Исследование показало, что присутствие *изо*-октана существенно ускоряет термический крекинг JP-10 благодаря уменьшению значений энтальпии диссоциации связей C–C в *изо*-октане. Zhou и др. [26] исследовали характеристики крекинга смеси циклогексана и бензола в сверхкритических условиях. Результаты исследования показали, что степень превращения бензола при крекинге может быть увеличена за счет добавления циклогексана.

Тем не менее, эффективность крекинга и взаимодействие между различными компонентами все еще недостаточно изучены. Также сложной проблемой является количественная оценка взаимодействия между различными компонентами смеси. Ранее используемые методы исследования и экспериментальные условия не соответствуют реальным условиям крекинга эндотермического углеводородного топлива в микроканале [27–28]. Современные исследования крекинга смесей алканов и циклоалканов также недостаточно систематизированы. Следовательно, необходимо систематически и тщательно исследовать взаимодействие между алканами и циклоалканами при различных значениях температуры и давления. *n*-Декан и циклогексан являются типичными представителями алканов и циклоалканов, соответственно, и закономерности взаимодействия между ними в условиях смешанного пиролиза могут в определенной степени отражать закономерности взаимодействия смесей алканов и циклоалканов в целом.

В данной работе исследовали термический крекинг *n*-декана, циклогексана и их двухкомпо-



**Рис. 1.** Аппарат термического крекинга углеводородного топлива: 1 – нефтяной резервуар; 2 – насос постоянного расхода; 3 – массовый расходомер; 4 – датчик давления; 5 – система сбора данных; 6 – реакционная трубка; 7 – трансформатор; 8 – датчик температуры; 9 – холодильник; 10 – фильтр; 11 – обратный клапан; 12 – газожидкостной сепаратор; 13 – газовый хроматограф 1; 14 – газовый хроматограф 2. Установка состоит из частей I–IV.

нентной смеси в микроканале с использованием электрического нагрева. Степень превращения при крекинге и состав газообразных и жидких продуктов исследовали при различных значениях температуры и давления. Изменение состава газообразных и жидких продуктов в различных условиях реакции анализировали методом хроматографии. Также было исследовано влияние давления как на путь протекания свободнорадикальной реакции, так и на теплопоглощение. Была установлена закономерность взаимодействия между различными компонентами в процессе реакции смешанного крекинга и влияние давления на этот процесс.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 представлена установка термического крекинга углеводородного топлива. Вся экспериментальная система состоит из четырех частей. Первая часть – система подачи топлива. *n*-Декан, циклогексан и их двухкомпонентная смесь закачиваются в трубчатый реактор с помощью насоса постоянного расхода (P500+, Elite). Массовый расходомер (CMF010M323, Emerson) отвечает за определение расхода реагентов в ходе всего эксперимента. Вторая часть – нагревательная система. В этой части реакционная трубка, выполненная из нержавеющей стали SS304 (наружный диаметр 3 мм, внутренний диаметр 2 мм), нагревается до

соответствующей температуры посредством электрического нагрева. На выходе трубчатого реактора находится термopара типа К ( $\phi = 2$  мм), измеряющая температуру продуктов реакции крекинга углеводородного топлива. Заданное давление регулируется обратным клапаном на выходе из установки. Третья часть – система охлаждения, которая состоит из холодильника и охлаждающей воды. После завершения реакции термического крекинга разогретая реакционная смесь конденсируется и охлаждается до комнатной температуры. Четвертая часть – система сбора. Для отбора проб и анализа состава крекингового топлива используется газо-жидкостной сепаратор, обеспечивающий разделение газообразных и жидких продуктов. После разделения газообразные продукты собираются в газовый мешок, и его объем измеряется расходомером влажного газа. Жидкие продукты собираются в коническую колбу и взвешиваются на электронных весах. Затем газообразные и жидкие продукты подвергаются анализу на двух различных хроматографах, GC-2000III и Model Clarus 680, Perkin-Elmer, соответственно. Перед каждым экспериментом всю систему продувают азотом в течение 10 минут.

В данной работе использовалась реакционная трубка длиной 90 см, массовый расход – 0.8 г/с, температура крекинга – 550–700°C. Подробные условия реакции представлены в табл. 1.

Таблица 1. Рабочие условия термического крекинга топлива

Параметр	$l$ , см	$q_m$ , $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$	$P$ , МПа
<i>n</i> -Декан	90	0.8	1.5; 3; 4.5
Циклогексан	90	0.8	1.5; 3; 4.5
50% <i>n</i> -Декан/50% Циклогексан	90	0.8	1.5; 3; 4.5

Выход газа и степень превращения при крекинге определяли следующим образом:

$$y = \frac{m_g}{m_g + m_l}, \quad (1)$$

$$x_{\text{fuel}} = \frac{m - \omega_1 m_1}{m}, \quad (2)$$

где  $m_g$  и  $m_l$  – масса газа и жидкого продукта, соответственно,  $m$  – масса реагирующего топлива, а  $\omega_1$  – массовая доля остаточного сырья в жидком продукте пиролиза.

Для двухкомпонентной смеси степень превращения при термическом крекинге определяется следующим образом:

$$x_{\text{fuel}} = \sum_i x_i \cdot w_i, \quad (3)$$

где  $x_i$  – степень превращения  $i$ -того компонента двухкомпонентной смеси,  $w_i$  – массовая доля  $i$ -того компонента двухкомпонентной смеси.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Термический крекинг *n*-декана

Показано, что выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге *n*-декана имеют одинаковую динамику с изменением температуры и давления (рис. 2), так, например, при постоянном давлении и выход продуктов, и степень превращения увеличиваются с повышением температуры. Поскольку реакция пиролиза углеводородного топлива является эндотермической, при непрерывном повышении температуры она развивается в направлении образования продуктов. Следовательно, чем выше температура, тем выше выход газообразных продуктов и степень превращения. Так, при давлении 3 и 4.5 МПа нагрев реакционной смеси выше 610°C вызывал резкое увеличение выхода газа, который достигал 40% при 4.5 МПа и 700°C. При давлении 1.5 МПа выход газа резко возрастал при нагреве выше 640°C и достигал максимума 18% при 700°C. Сравнение результатов при трех различных значениях давления показало, что при

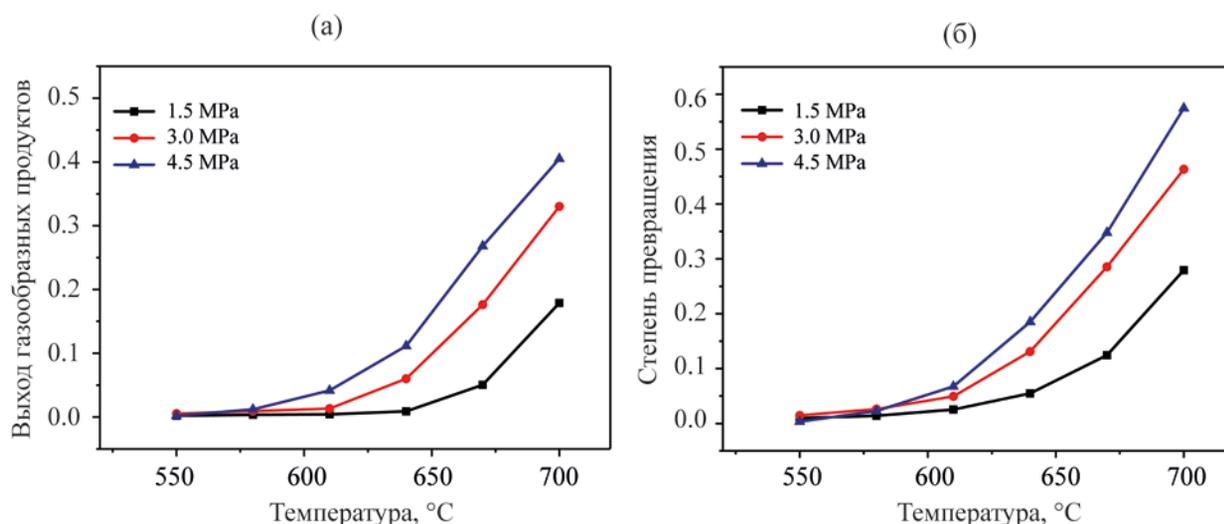


Рис. 2. Выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге *n*-декана: а – выход газообразных продуктов; б – степень превращения при крекинге.

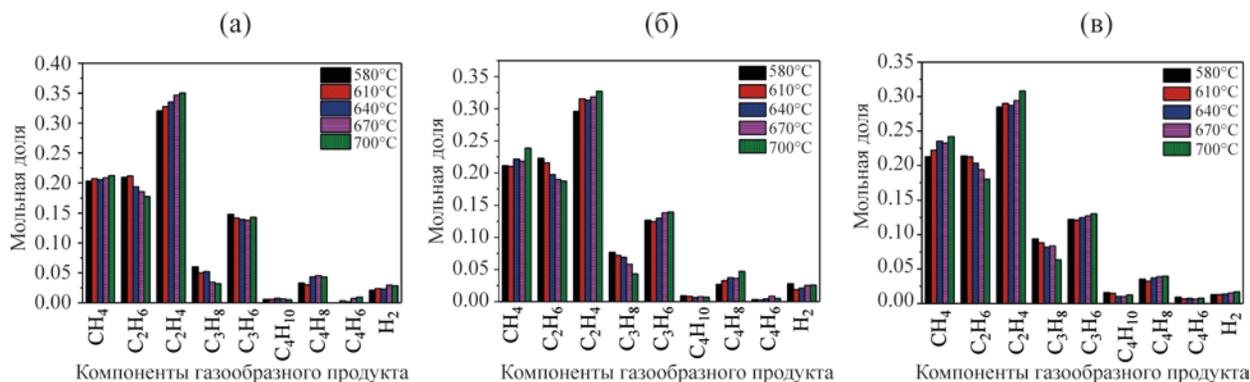


Рис. 3. Распределение газообразных продуктов термического крекинга *n*-декана в различных условиях: а – 1.5 МПа, б – 3.0 МПа, в – 4.5 МПа.

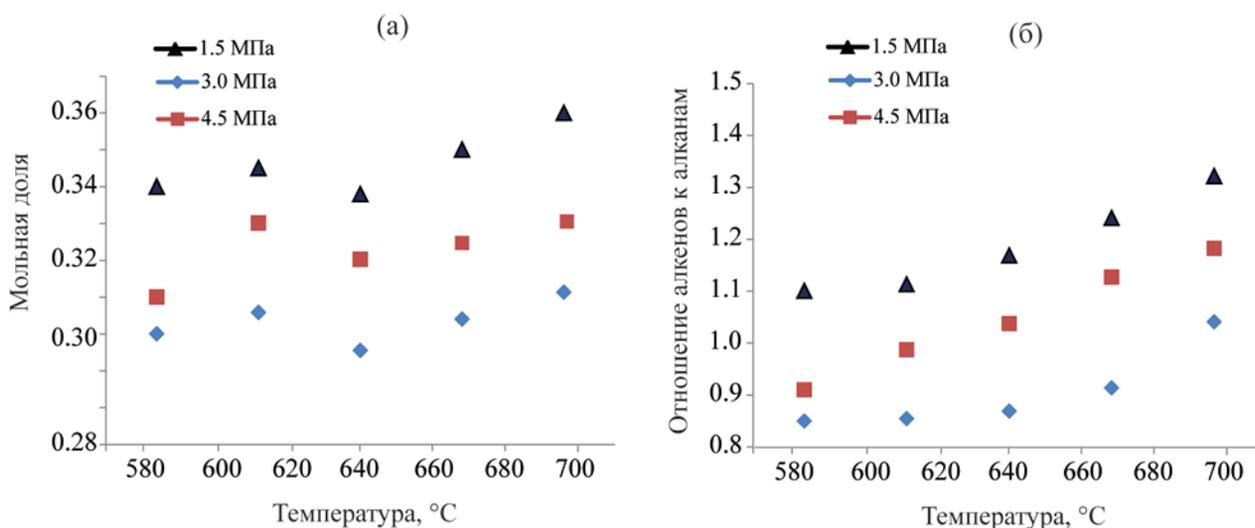


Рис. 4. Динамика изменения состава газообразных продуктов крекинга *n*-декана: а – мольная доля этилена в различных условиях, б – отношение алкенов к алканам.

одинаковой температуре пиролиза, чем выше давление, тем выше выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге. Причина этого явления заключается в том, что при одинаковых условиях повышение давления ведет к повышению плотности топлива в реакционной трубке, что, в свою очередь, приводит к снижению скорости течения жидкости и, следовательно, к увеличению продолжительности нахождения реакционной смеси в трубке. Таким образом, чем выше давление, тем выше соответствующий выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге.

Распределение газообразных продуктов реакции термического крекинга *n*-декана в различных

условиях показано на рис. 3. Основными продуктами являются метан, этан, этилен, пропан и пропилен, из которых самое высокое содержание приходится на этилен, за ним следуют метан и этан. Кроме того, содержание пропилена выше, чем пропана. Мольная доля этилена при высокой температуре выше, чем при низкой, а содержание этана в газообразном продукте уменьшается с повышением температуры. В наибольшем количестве обнаруживается этилен – типичное непредельное соединение, образующееся в результате реакции химического крекинга. Для сравнения динамики изменения содержания газообразных продуктов реакции при различных давлениях на рис. 4 приве-

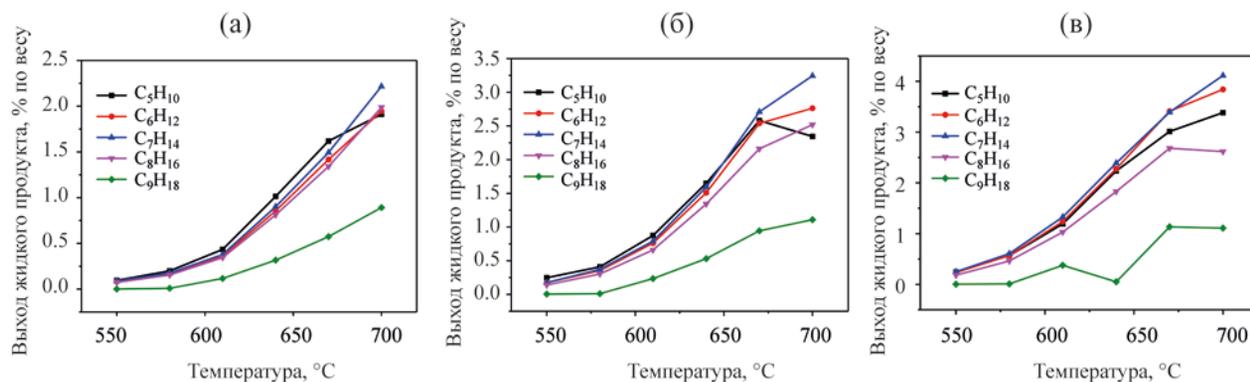


Рис. 5. Выход основных жидких продуктов крекинга *n*-декана при различных давлениях: а – 1.5 МПа, б – 3.0 МПа, в – 4.5 МПа.

дено изменение содержания этилена и отношения алкенов к алканам при различных давлениях. Как видно из рис. 4а, мольная доля этилена при давлении 1.5 МПа составляет около 35%, в то время как при 4.5 МПа это значение не превышает 32%. Повышение давления ведет к снижению содержания этилена. Как показано на рис. 4б, такая же динамика наблюдается для отношения алкенов к алканам. При каждом значении давления с повышением температуры отношение олефинов увеличивается. При температуре 700 °C отношение алкенов к алканам при трех различных давлениях достигало 1.34, 1.13 и 1.02, соответственно. А в субкритических условиях отношение алкенов к алканам оказалось выше, чем в сверхкритических.

Как видно из приведенных выше экспериментальных результатов, общее содержание алкенов в газообразных продуктах пиролиза *n*-декана увеличивается с повышением температуры. Это происходит из-за увеличения степени превращения при крекинге с повышением температуры, причем в данных условиях реакция β-элиминирования является более предпочтительной, чем при низкой температуре, поэтому пиролиз способствует повышению содержания алкенов. Также обнаружено, что повышение давления ведет к повышению содержания алканов в газообразных продуктах. Газообразные алканы и алкены образуются в результате реакций переноса атома водорода и β-элиминирования, соответственно, однако, при высоком давлении предпочтителен бимолекулярный перенос атома водорода, а не мономолекулярное β-элиминирование [12, 24]. Таким образом, в условиях вы-

сокого давления реакция протекает предпочтительно по бимолекулярному механизму переноса атома водорода и является преобладающей, что приводит к образованию большего количества алканов.

Выходы основных жидких продуктов термического крекинга *n*-декана представлены на рис. 5. Видно, что основными жидкими продуктами реакции являются алкены C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub>, в том числе C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> и C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>. Выход продуктов увеличивается с увеличением температуры для каждого значения давления. Однако, при температуре выше 670 °C и давлении 3 или 4.5 МПа выход продуктов реакции увеличивается медленно или даже уменьшается. Продукты пиролиза, возможно, подвергаются вторичному пиролизу с более высокой степенью превращения при крекинге, что приводит к уменьшению количества первичных продуктов. Тем не менее, при давлении 1.5 МПа это явление практически не наблюдалось. Возможная причина состоит в том, что в условиях низкого давления степень пиролиза невысока, и вторичная реакция протекает реже или вообще не протекает. Таким образом, явления замедления темпов роста выхода или его снижения при давлении 1.5 МПа практически не наблюдается.

Теплопоглощение реакции крекинга *n*-декана в различных условиях показано на рис. 6. Теплопоглощение углеводородного топлива разделяют на две части: физическое и химическое. Химическое теплопоглощение происходит в основном в результате эндотермической реакции крекинга топлива. Когда температура ниже 580 °C, степень превращения при крекинге *n*-декана очень низкая, и преоб-

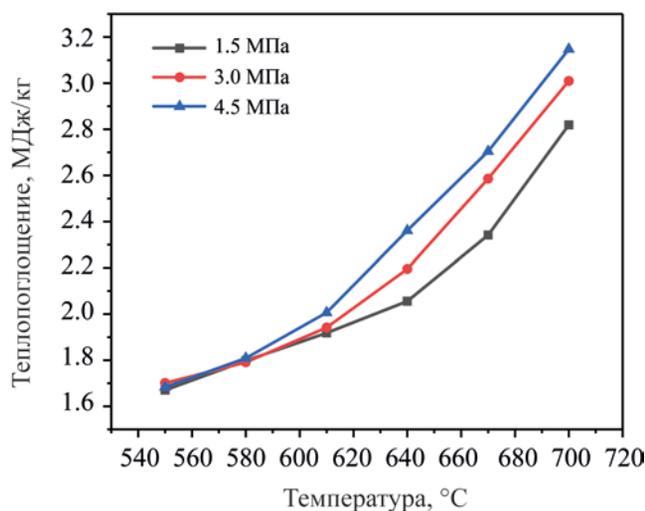


Рис. 6. Теплопоглощение крекинга *n*-декана в различных условиях.

ладающим является физическое теплопоглощение. Из рисунка видно, что разница в теплопоглощении при разных давлениях очень мала. Когда температура превышает 580°C, происходит постепенный крекинг *n*-декана, при этом начинает преобладать химическое теплопоглощение. Чем выше давление, тем выше степень превращения при крекинге, что приводит к более высокому теплопоглощению, как показано на рисунке.

### Термический крекинг двухкомпонентной смеси

Изменение выхода газообразных продуктов и степени превращения при крекинге двухкомпонентной смеси в различных условиях показано на рис. 7. Динамика изменения выхода и степени превращения при крекинге согласуется с динамикой изменения для *n*-декана, при этом оба показателя увеличиваются с увеличением температуры и давления.

На рис. 8 показано сравнение состава газообразных продуктов реакции *n*-декана, циклогексана и их смеси при 700°C и 4.5 МПа. Видно, что распределение газообразных продуктов крекинга *n*-декана и циклогексана существенно отличается. Содержание метана в продуктах пиролиза *n*-декана выше, чем в продуктах пиролиза циклогексана при тех же условиях. Это связано с тем, что в процессе крекинга *n*-декана образуется больше метильных радикалов, чем при крекинге циклогексана. Такие радикалы могут вступать в реакцию переноса атома водорода с образованием дополнительного количества метана. Однако циклогексан с трудом образует метильные радикалы путем инициирования цепи из-за его циклической структуры. Но содержание водорода в продуктах крекинга циклогексана намного выше, чем в продуктах крекинга *n*-декана. Исходя из молекулярной структуры, соединение с циклической структурой отличается

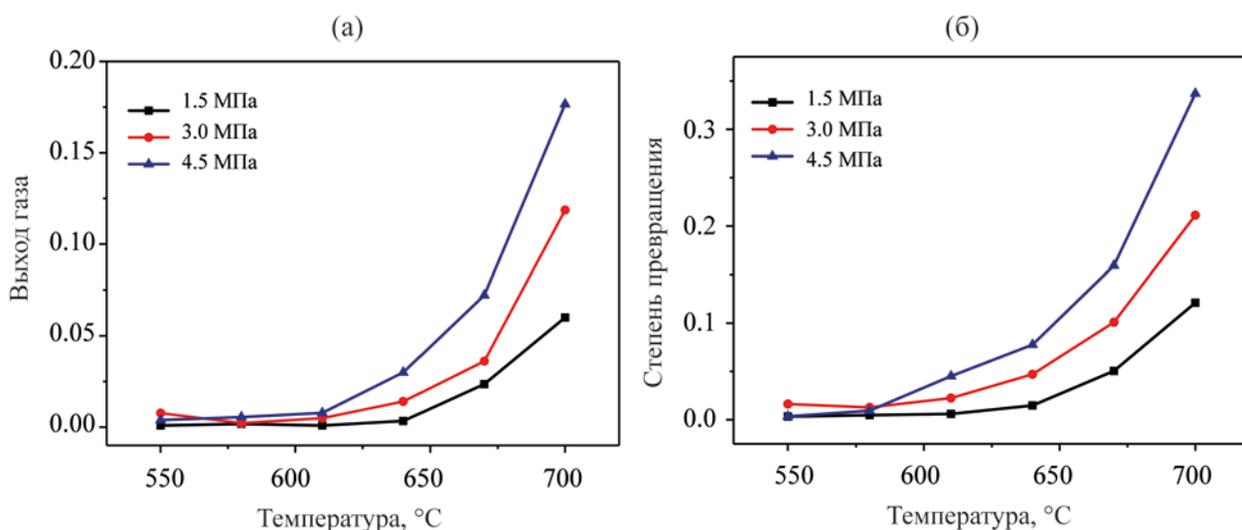


Рис. 7. Выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге двухкомпонентной смеси: а – выход газообразных продуктов, б – степень превращения при крекинге.

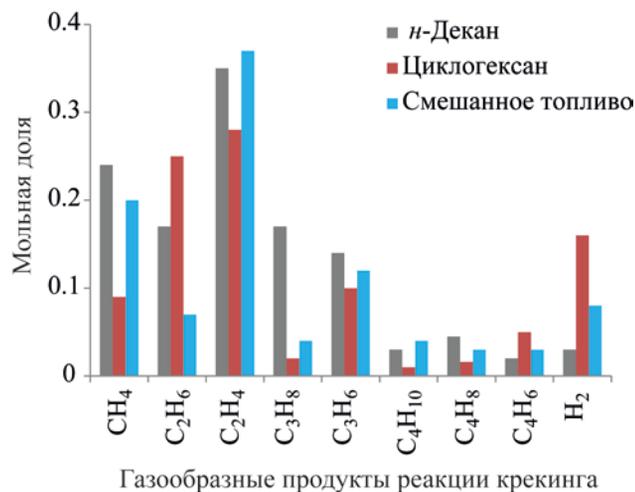


Рис. 8. Сравнение газообразного продукта *n*-декана, циклогексана и двухкомпонентной смеси при 700°C и 4.5 МПа.

большой склонностью к дегидрированию с образованием дополнительного количества водорода [29]. Следовательно, циклогексан может подвергаться крекингу с образованием более высокой доли водорода в газообразных продуктах, чем *n*-декан. Кроме того, наибольшее содержание в продуктах крекинга *n*-декана, циклогексана и их смеси имеет этилен.

Из рис. 8 также следует, что при проведении реакции крекинга смеси *n*-декана и циклогексана вы-

ходы продуктов распределяются аналогично выходам продуктов крекинга *n*-декана, за исключением выхода водорода. Изменение содержания этилена и соотношение алкенов к алканам показаны на рис. 9а и б. Двухкомпонентная смесь ведет себя так же, как *n*-декан, отношение алкенов к алканам в котором уменьшается с повышением давления.

Распределение жидких продуктов термического крекинга двухкомпонентной смеси очень похоже на распределение, полученное при крекинге чистого соединения. Как показано на рис. 10, основными жидкими продуктами являются алкены C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub>, метилциклопентан и циклогексен. Алкены C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> образуются в основном при крекинге *n*-декана, а метилциклопентан и циклогексен – при крекинге циклогексана. Выход основных жидких продуктов при давлении 1.5 МПа не приведен из-за их низкого содержания. Интересно, что выход большинства алкенов увеличивается с повышением температуры, при этом скорость роста не замедляется. Это явление, наблюдаемое при крекинге двухкомпонентной смеси углеводородов, не согласуется с явлением, наблюдаемым в чистом *n*-декане. Причина этого явления будет рассмотрена в следующем разделе.

Теплопоглощение крекинга двухкомпонентной смеси в различных условиях показано на рис. 11. Видно, что, теплопоглощение при смешанном крекинге при разных значениях давления существенно

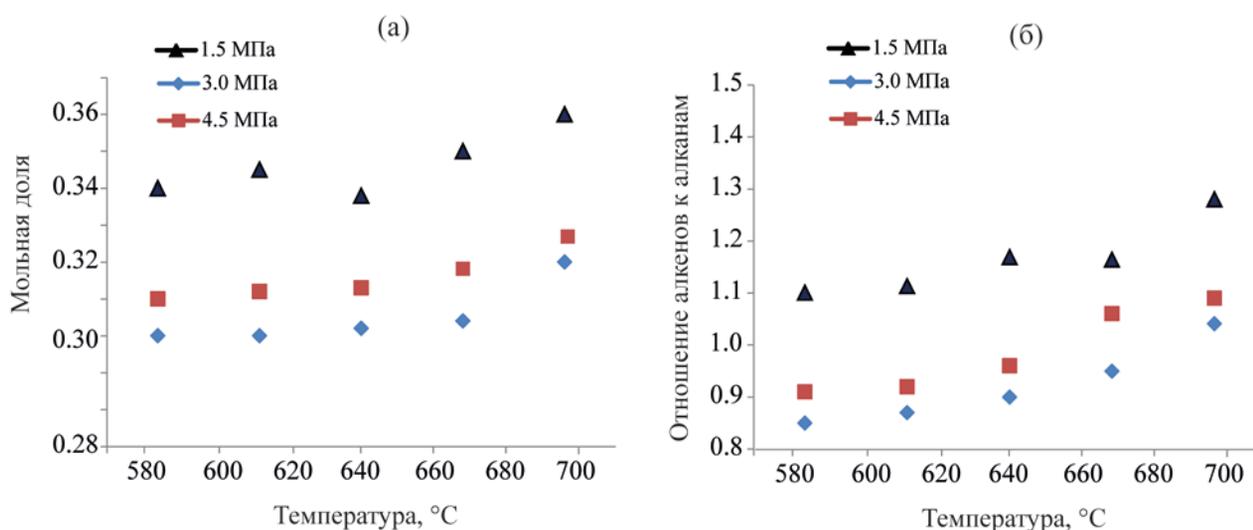


Рис. 9. Динамика изменения состава газообразных продуктов при крекинге двухкомпонентной смеси: а – мольная доля этилена при различных условиях, б – отношение алкенов к алканам.

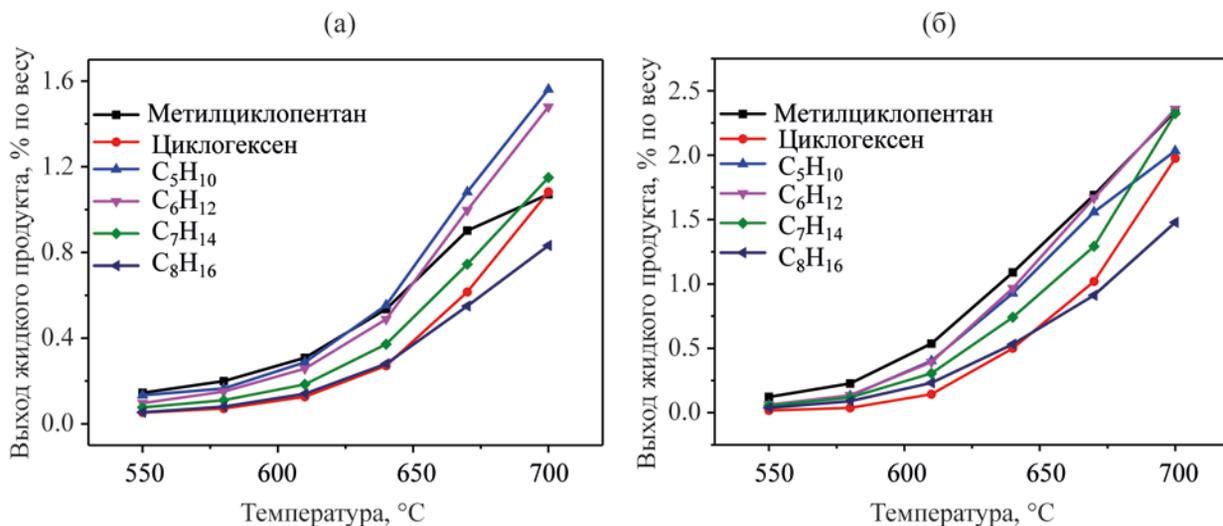


Рис. 10. Выход основных жидких продуктов крекинга двухкомпонентной смеси при различных давлениях: а – 3.0 МПа, б – 4.5 МПа.

не отличается вплоть до температуры 640°C. Это показывает, что до этой температуры степень превращения при крекинге двухкомпонентной смеси очень низка, и физическое теплопоглощение является преобладающим. Эти явления также доказывают, что общая степень превращения при крекинге двухкомпонентной смеси уменьшается. Выше этой температуры степень превращения при крекинге двухкомпонентной смеси постепенно увеличивается, преобладает химическое теплопоглощение, и динамика его изменения согласуется с динамикой

изменения степени превращения при смешанном крекинге.

#### Сравнение термического крекинга двухкомпонентной смеси и *n*-декана

Выход газообразных продуктов реакции крекинга *n*-декана, циклогексана и их смеси в различных условиях показан на рис. 12. Видно, что выход газообразных продуктов у *n*-декана намного выше, чем у циклогексана. Выход газообразных продуктов у циклогексана при температуре ниже 640°C практически равен нулю, а их выход при давлении 4.5 МПа и температуре 700°C составляет лишь 5%; общий выход газообразных продуктов очень низкий.

Чтобы сравнить и объяснить взаимодействие между двумя веществами в их смеси, сравнивали фактический выход газообразных продуктов (экспериментальное значение) и теоретический выход газообразных продуктов (расчетное значение). Формула расчета теоретического выхода газа следующая:

$$Y_{\text{theor}} = Y_{\text{pure},1}\omega_1 + Y_{\text{pure},2}\omega_2, \quad (4)$$

где  $Y_{\text{pure},1}$  и  $Y_{\text{pure},2}$  – выход газообразных продуктов чистого *n*-декана и циклогексана,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – массовая доля *n*-декана и циклогексана в двухкомпонентной смеси.

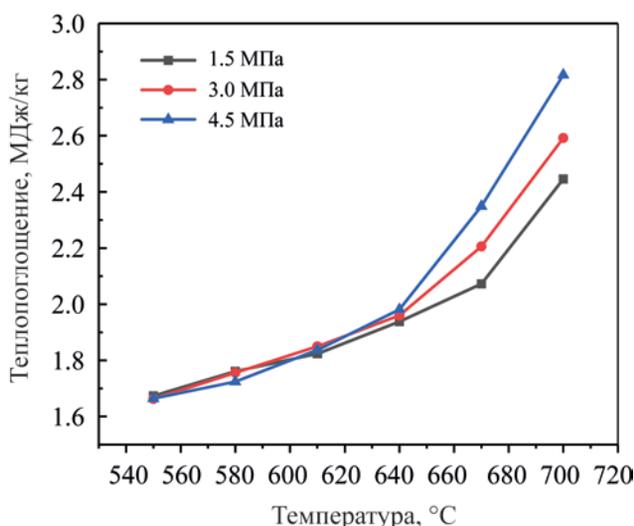


Рис. 11. Теплопоглощение крекинга двухкомпонентной смеси в различных условиях.

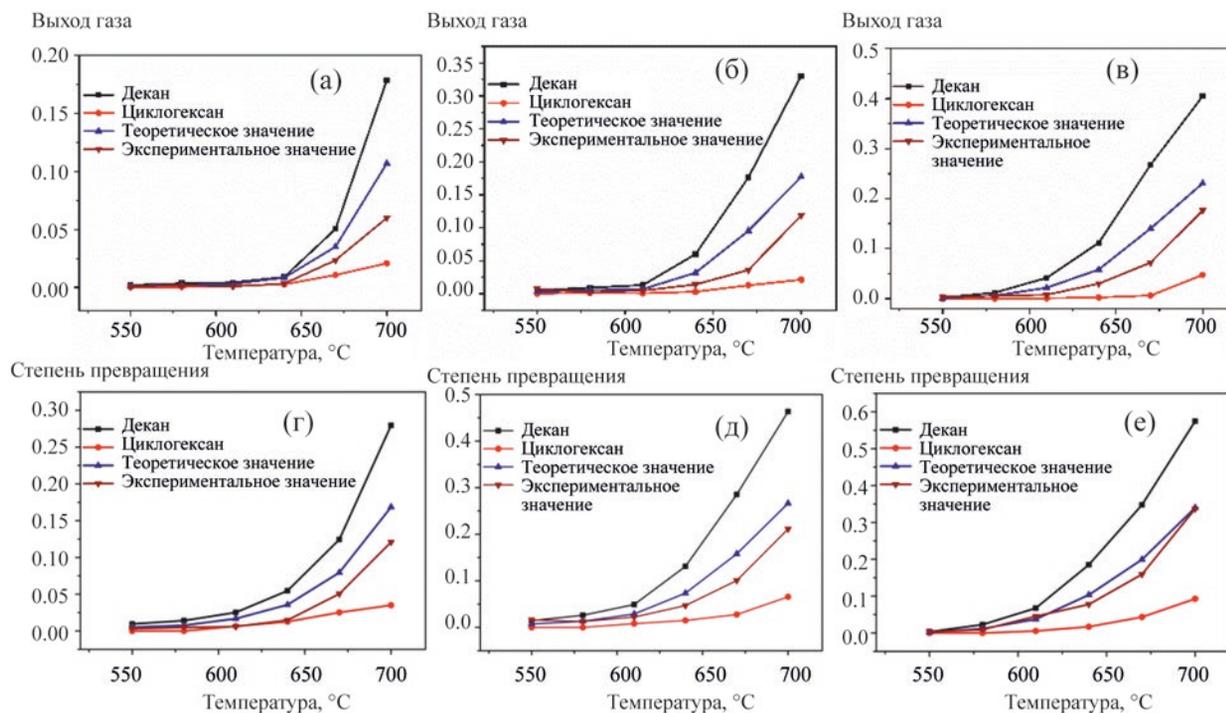


Рис. 12. Сравнение теоретического и экспериментального значений: а – выход газообразных продуктов при 1.5 МПа; б – выход газообразных продуктов при 3.0 МПа; в – выход газообразных продуктов при 4.5 МПа; г – степень превращения при 1.5 МПа; д – степень превращения при 3.0 МПа; е – степень превращения при 4.5 МПа.

На рис. 12 видно, что реальный выход газообразных продуктов у двухкомпонентной смеси ниже соответствующего теоретического значения. Это указывает на то, что существует определенное взаимодействие между молекулами *n*-декана и циклогексана в двухкомпонентной смеси, которое изменяет глубину крекинга и, таким образом, влияет на выход газообразных продуктов. Общая степень превращения при крекинге также демонстрирует ту же динамику, ее фактическое значение ниже теоретического. Это означает, что проведение крекинга смеси *n*-декана и циклогексана оказывает общее ингибирующее действие на выход газообразных продуктов и степень превращения. Результат аналогичен результату, описанному в статье Li [25].

Для дальнейшего изучения взаимодействия между *n*-деканом и циклогексаном при смешанном термическом крекинге сравнили степени превращения чистых *n*-декана и циклогексана и их в двухкомпонентной смеси при различных условиях (рис. 13). Можно обнаружить, что при одной и той же температуре степень превращения при крекин-

ге *n*-декана в двухкомпонентной смеси ниже, чем у чистого *n*-декана, это указывает на то, что пиролиз *n*-декана в двухкомпонентной смеси существенно замедляется. Однако, сравнивая степень превращения при крекинге циклогексана при этих двух условиях, можно получить противоположный результат, который указывает на то, что пиролиз циклогексана в двухкомпонентной смеси значительно ускоряется. Результаты показывают, что добавление *n*-декана способствует пиролизу циклогексана, в то время как добавление циклогексана в некоторой степени замедляет пиролиз *n*-декана. В целом, взаимный активизирующий и замедляющий эффект является своего рода действием, влияющим на глубину крекинга двухкомпонентной смеси.

Это явление можно объяснить свободнорадикальными цепными реакциями. При крекинге как *n*-декана, так и циклогексана работает механизм свободнорадикальной реакции, предложенный Kossiakoff и Rice [10]. Процесс крекинга углеводородного топлива можно разделить на три стадии: зарождение цепи, развитие цепи, обрыв цепи. В

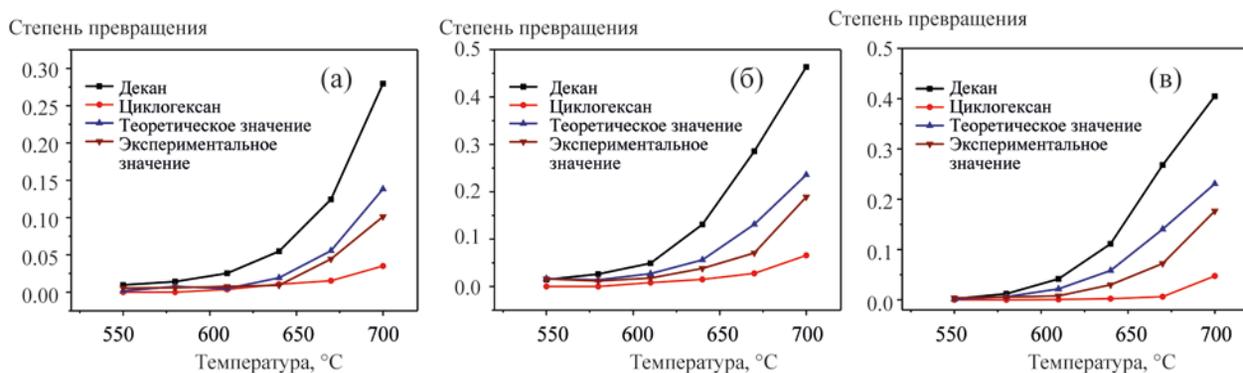


Рис. 13. Степень превращения при крекинге чистых *n*-декана и циклогексана и их двухкомпонентной смеси: а – 1.5 МПа; б – 3.0 МПа; в – 4.5 МПа.

случае чистых *n*-декана и циклогексана при разрыве связей С–С или С–Н может образовываться множество активных свободных радикалов, затем эти радикалы отрывают атом Н от реагента или вступают в реакцию β-элиминирования. Но в двухкомпонентной смеси энергия диссоциации связи С–С у *n*-декана намного ниже, чем у циклогексана. Следовательно, *n*-декан расщепляется раньше циклогексана, образуя дополнительные свободные радикалы. Это приводит к тому, что некоторые свободные радикалы, образующиеся при крекинге *n*-декана, вступают в реакцию переноса атома водорода с циклогексаном, тем самым увеличивая степень превращения при крекинге циклогексана в двухкомпонентной смеси. С другой стороны, количество свободных радикалов, используемых для крекинга *n*-декана, уменьшается, что приводит к подавлению крекинга *n*-декана. Такое взаимодействие в конечном итоге приводит к соответствующему изменению состава продуктов крекинга двухкомпонентной смеси.

Чтобы сравнить активизирующее действие *n*-декана на крекинг циклогексана при различных значениях давления, определяют ускоряющий фактор (AF), предложенный Voynaseuc и др. [30], для описания соответствующей степени активизации. Конкретное выражение выглядит следующим образом:

Из формулы (5) видно, что большее значение AF

$$AF = \frac{\text{Конверсия циклогексана с } n\text{-деканом}}{\text{Конверсия циклогексана без } n\text{-декана}} \quad (5)$$

соответствует более сильному ускоряющему эффекту. Значения AF при различных давлениях приведены в табл. 2. Как видно, значение AF увеличивается с увеличением давления, что соответствует более сильному ускоряющему эффекту на термический крекинг циклогексана. Наибольшее значение AF составляет 3.26 при 4.5 МПа и 700 °C. Как обсуждалось выше, взаимодействие между *n*-деканом и циклогексаном происходит из-за бимолекулярной реакции переноса атома водорода между циклогексаном и свободными радикалами, создаваемыми *n*-деканом. При более высоком давлении бимолекулярная реакция переноса атома водорода более жизнеспособна. Основываясь на результатах экспериментов, можно сделать вывод, что более высокое давление в большей степени способствует реакции переноса атома водорода между свободными радикалами крекинга *n*-декана и молекулами циклогексана. Таким образом, крекинг циклогексана может быть ускорен в большей степени.

В соответствии с распределением жидких продуктов также можно отметить, что метилциклопентан и циклогексен не были обнаружены в продуктах пиролиза *n*-декана, а C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> и C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> не были обнаружены среди продуктов пиролиза циклогексана.

Таблица 2. Значение AF в различных условиях

T, °C	1.5 МПа	3 МПа	4.5 МПа
640	0.87	2.55	2.88
670	1.91	2.56	2.64
700	2.85	2.87	3.26

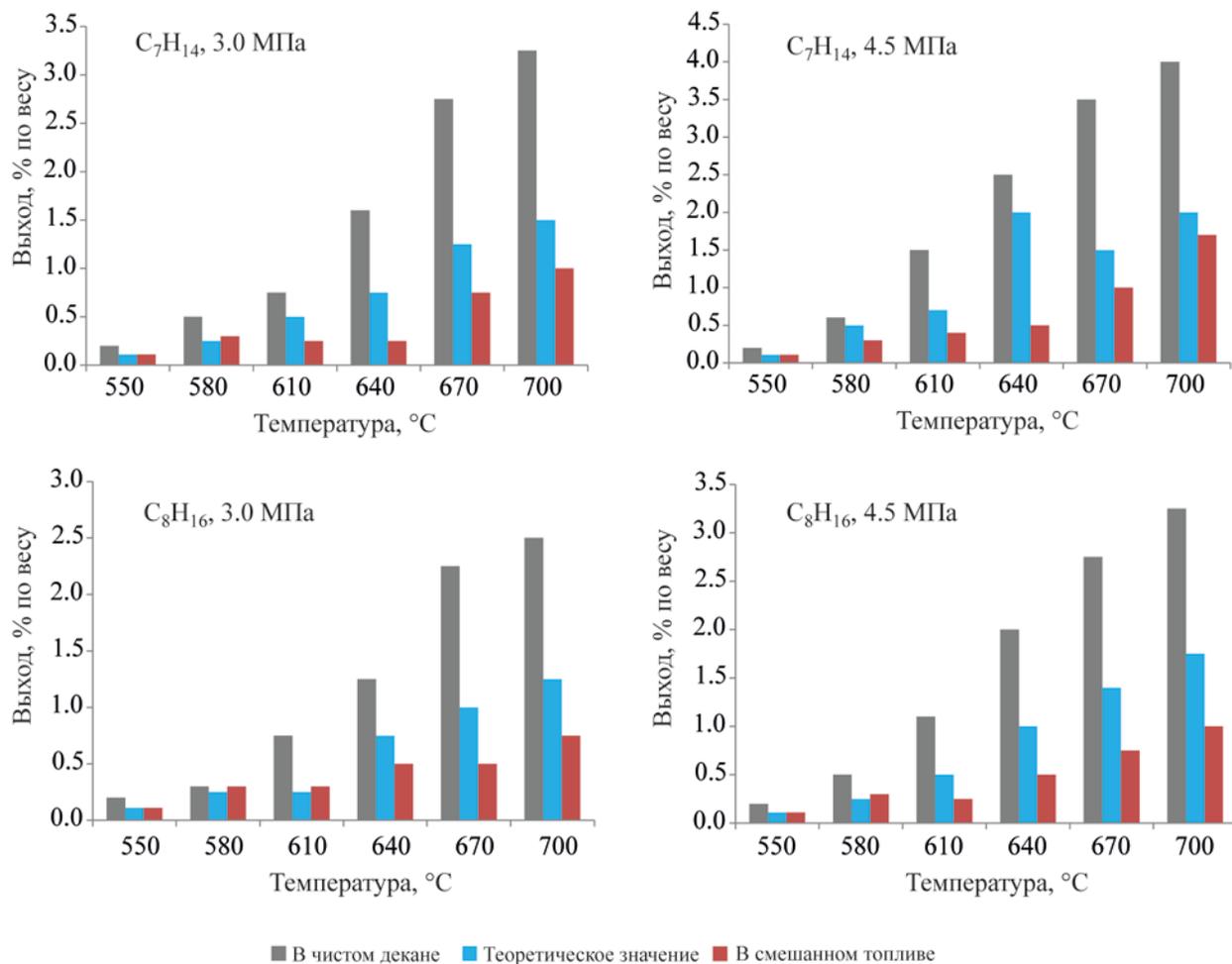


Рис. 14. Теоретический и экспериментальный выход  $C_7H_{14}$  и  $C_8H_{16}$  при различных условиях.

Таким образом, метилциклопентан и циклогексен являются характерными продуктами крекинга циклогексана. Между тем,  $C_7H_{14}$  и  $C_8H_{16}$  – характерные продукты крекинга *n*-декана и анализируются отдельно. На рис. 14 и 15 показан выход характерных продуктов, включая теоретический выход без учета взаимодействия и экспериментальный выход реакции чистых *n*-декана и циклогексана и их двухкомпонентной смеси. У  $C_7H_{14}$  и  $C_8H_{16}$  фактический выход ниже теоретического, что указывает на ингибирующий эффект присутствия *n*-декана в крекинге двухкомпонентной смеси. Напротив, у метилциклопентана и циклогексена фактический выход намного выше теоретического значения, что

доказывает, что крекинг циклогексана ускоряется добавлением *n*-декана.

На рис. 16 сравниваются значения теплотогощения трех видов топлива в различных условиях. Ясно видно, что тенденции изменения в основном те же. Когда температура ниже 640°C, теплотогощение двухкомпонентной смеси находится ближе к теплотогощению циклогексана. Когда температура выше 640°C, теплотогощение двухкомпонентной смеси превышает теплотогощение циклогексана, а теплотогощение *n*-декана всегда выше. Эти эксперименты показывают, что *n*-декан вступает в реакцию легче, чем циклогексан. В двухкомпонентной смеси *n*-декана и циклогексана

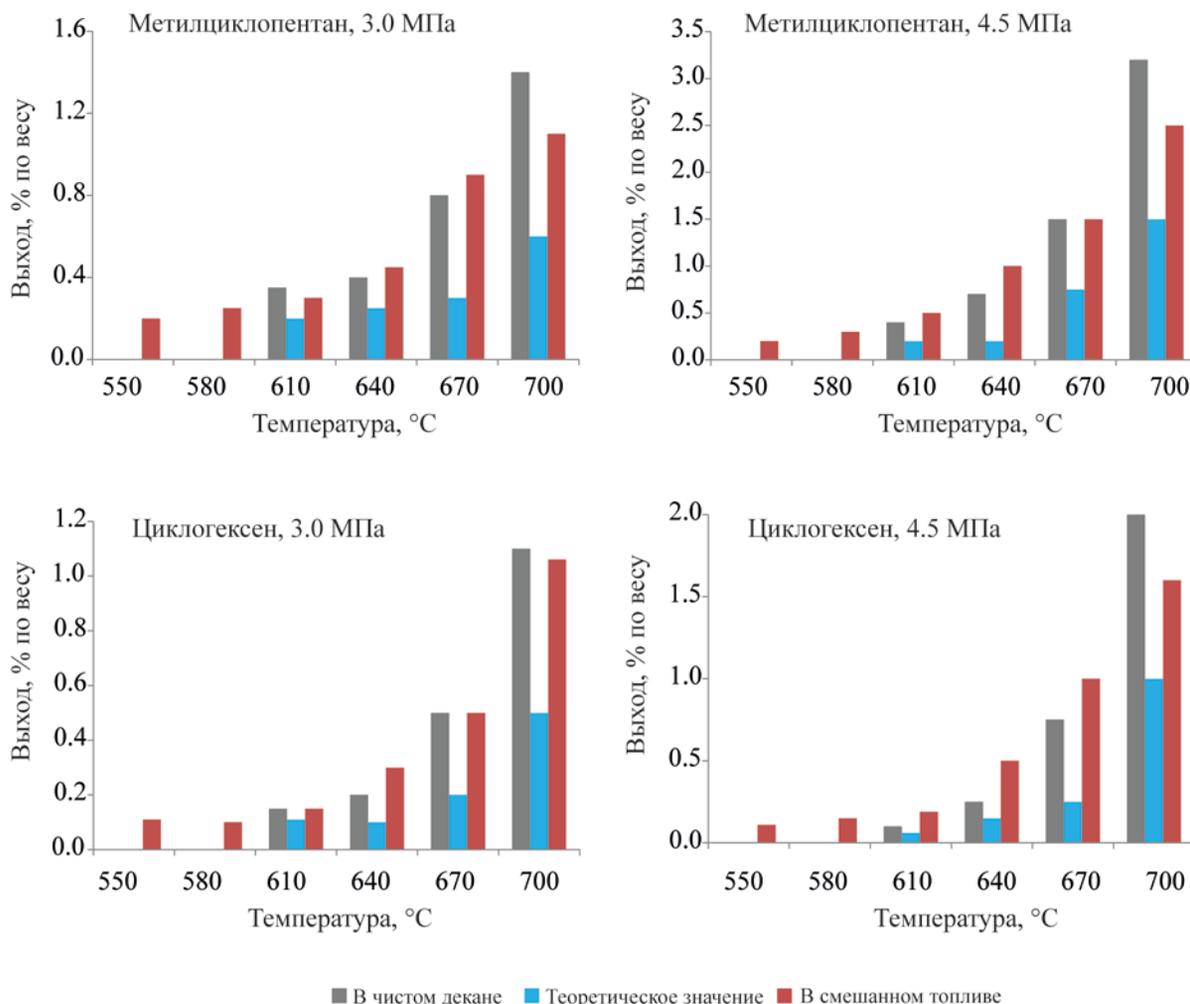


Рис. 15. Теоретический и экспериментальный выход метилциклопентана и циклогексена при различных условиях.

крекинг *n*-декана замедляется, а крекинг циклогексана ускоряется.

Сравнение экспериментального и теоретического значений теплотогощения двухкомпонентной смеси показано на рис. 17. Уравнение для расчета теоретического теплотогощения выглядит следующим образом:

$$Y_{\text{theor}} = Y_{\text{pure},1}\omega_1 + Y_{\text{pure},2}\omega_2, \quad (6)$$

где  $Y_{\text{pure},1}$  и  $Y_{\text{pure},2}$  – теплотогощение чистого *n*-декана и циклогексана,  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – массовая доля *n*-декана и циклогексана в двухкомпонентной смеси. Получено, что степень замедления крекинга *n*-декана больше, чем степень ускорения крекинга циклогексана.

Таким образом, в работе исследовали термический крекинг *n*-декана, циклогексана и их двухкомпонентной смеси при различных значениях давления и температуры, а также взаимодействие между этими компонентами. Выход газообразных продуктов и степень превращения при крекинге увеличиваются с увеличением давления и температуры. Высокое давление в большей степени способствует реакции бимолекулярного переноса атомов водорода от свободных радикалов, создаваемых *n*-деканом, что приводит к более высокому содержанию алканов в газообразных продуктах. Основными жидкими продуктами термического крекинга *n*-декана являются алкены  $C_5$ – $C_9$ . При давлении 3 или 4.5 МПа и температуре 670 °C количество некоторых продуктов начинает увеличиваться медленнее

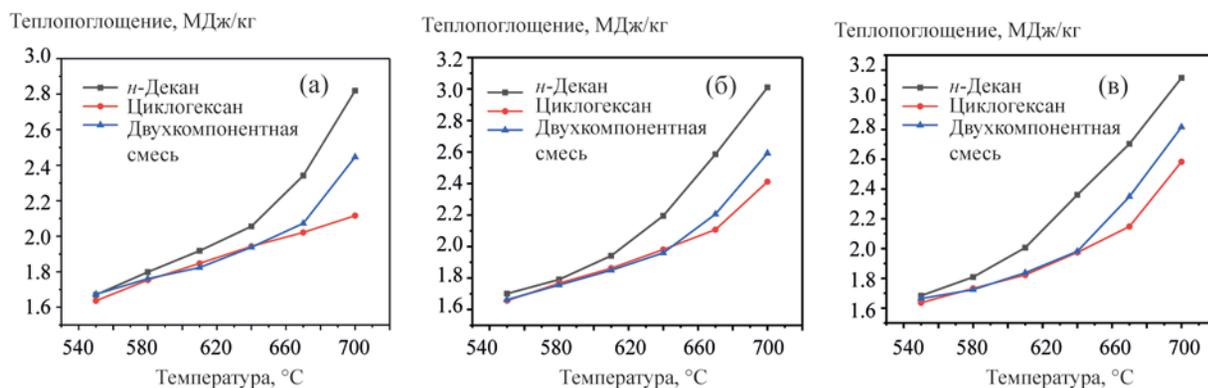
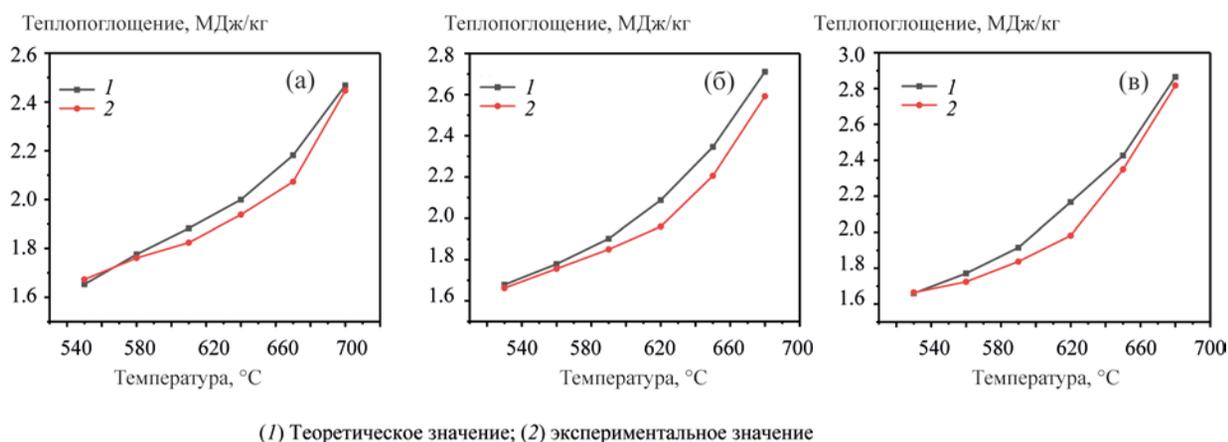


Рис. 16. Теплопоглощение *n*-декана, циклогексана и их двухкомпонентной смеси при различных давлениях: а – 1.5 МПа; б – 3 МПа; в – 4.5 МПа.



(1) Теоретическое значение; (2) экспериментальное значение

Рис. 17. Сравнение теоретического и экспериментального значений теплопоглощения: а – 1.5 МПа; б – 3 МПа; в – 4.5 МПа.

или вообще уменьшается, это связано с участием первичных продуктов в реакции вторичного пиролиза с более высокой степенью превращения. При температуре до 580 °C преобладает физическое теплопоглощение. Выше этой температуры преобладает химическое теплопоглощение, при этом динамика изменения аналогична таковой у степени превращения при крекинге.

Динамика изменения выхода газообразных продуктов, их распределение и степень превращения при крекинге двухкомпонентной смеси аналогичны таковым при термическом крекинге *n*-декана. У двухкомпонентной смеси экспериментальный выход газообразных продуктов, степень превращения и теплопоглощение ниже теоретических значений. Степень превращения при крекинге *n*-декана

у двухкомпонентной смеси ниже, чем у чистого *n*-декана, а степень превращения при крекинге циклогексана демонстрирует противоположную тенденцию. Из-за влияния давления на свободнорадикальные реакции различия экспериментальных явлений очевидны при высоких температурах. Зарождение цепи крекинга *n*-декана, имеющего более низкую энергию диссоциации связи С–С, происходит предпочтительно с образованием большого количества активных свободных радикалов. Часть свободных радикалов способствует крекингу циклогексана благодаря реакции переноса атома водорода. Из-за снижения концентрации свободных радикалов развитие цепи крекинга *n*-декана в определенной степени замедляется.

В работе предложена закономерность взаимодействия *n*-декана с циклогексаном. Анализ характерных продуктов жидкой фазы и теплопоглощения еще раз подтверждает эти выводы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (91741201).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье; рукопись утверждена для публикации всеми авторами.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ziduan Zhang ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3560-6988>

Lingxiao Zhou ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3937-6032>

Bo Wang ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0044-5563>

Xuejiao Chen ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0197-3918>

Quan Zhu ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5280-0320>

Weiqiang Pang ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0264-8017>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curran E.T. Scramjet engines: the first forty years // J. Propul. Power. 2001. V. 17. P. 1138–1148. <https://doi.org/10.2514/2.5875>
2. Wang Y.Y., Cheng K.L., Tang J.F., Liu X.Y., Bao W. Analysis of the maximum flight mach number of hydrocarbon-fueled scramjet engines under the flight cruising constraint and the combustor cooling requirement // Aerosp. Sci. Technol. 2020. V. 98. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2019.105594>
3. Huang H., Spadaccini L.J., Sobel D.R. Endothermic heat-sink of jet fuels for scramjet cooling, in *AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*. 2002. <https://doi.org/10.2514/6.2002-3871>
4. Maurice L.Q., Lander H., Edwards T., Harrison W.E. Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective // Fuel. 2001. V. 80. P. 747–756. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00142-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00142-3)
5. Tu J., Peng J., Yang X., Chen L. Experimental investigations on active cooling thermal protection structure of hydrocarbon-fueled scramjet combustor in arc heated facility, in *International Conference on the Methods of Aerophysical Research*. Ed. by V. Fomin. 2016. V. 1770. <https://doi.org/10.1063/1.4964090>
6. Sobel D.R., Spadaccini L.J. Hydrocarbon fuel cooling technologies for advanced propulsion // J. Eng. Gas. Turbines Power. 1997. V. 119. P. 344–351. <https://doi.org/10.1115/1.2815581>
7. Huang H., Spadaccini L.J., Sobel D.R. Fuel-cooled thermal management for advanced aeroengines // J. Eng. Gas. Turbines Power. 2004. V. 126. P. 284–293. <https://doi.org/10.1115/1.1689361>
8. Zhu Y.H., Peng W., Xu R.N., Jiang P.X. Review on active thermal protection and its heat transfer for airbreathing hypersonic vehicles // Chin. J. Aeronaut. 2018. V. 31. P. 1929–1953. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2018.06.011>
9. Lander H., Nixó, A.C., Endothermic fuels for hypersonic vehicles // J. Aircr. 1971. V. 8. P. 200–207. <https://doi.org/10.2514/3.44255>
10. Kossiakoff A., Rice F.O. Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals // J. Am. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 590–595. <https://doi.org/10.1021/ja01244a028>
11. Fabuss B.M., Smith J.O., Satterfield C.N. Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons // Adv. Pet. Chem. Refin. 1964. V. 9. P. 157–201.
12. Zhou W.X., Jia Z.J., Qin J., Bao W., Yu B. Experimental study on effect of pressure on heat sink of *n*-decane // Chem. Eng. J. 2014. V. 243. P. 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.081>
13. Zhou H., Gao X.K., Liu P.H., Zhu Q., Wang J.L., Li X.Y. Energy absorption and reaction mechanism for thermal pyrolysis of *n*-decane under supercritical pressure // Appl. Therm. Eng. 2017. V. 112. P. 403–412. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.057>
14. Yu J., Eser S. Thermal decomposition of C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub> normal alkanes in near-critical and supercritical regions: product distributions and reaction mechanisms // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 574–584. <https://doi.org/10.1021/ie960392b>
15. Jin B.T., Jing K., Liu J., Zhang X.W., Liu G.Z. Pyrolysis and coking of endothermic hydrocarbon fuel in regenerative cooling channel under different pressures // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2017. V. 125. P. 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.04.010>
16. Ruan B., Meng H., Yang V. Simplification of pyrolytic reaction mechanism and turbulent heat transfer of *n*-decane at supercritical pressures // Int. J. Heat Mass

- Transf. 2014. V. 69. P. 455–463. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.045>
17. Wang Y., Zhao Y., Liang C., Chen Y., Zhang Q., Li X. Molecular-level modeling investigation of *n*-decane pyrolysis at high temperature // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2017. V. 128. P. 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.08.009>
  18. Li Z., Wang H., Jing K., Wang L., Li Y., Zhang X., Liu G. Kinetics and modeling of supercritical pyrolysis of endothermic hydrocarbon fuels in regenerative cooling channels // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 207. P. 202–214. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.06.019>
  19. Jiang P.-X., Wang Y., Zhu Y. Differential global reaction model with variable stoichiometric coefficients for thermal cracking of *n*-decane at supercritical pressures // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 7244–7256. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01505>
  20. Jiang R., Liu G., Zhang X. Thermal cracking of hydrocarbon aviation fuels in regenerative cooling microchannels // *Energy Fuels*. 2013. V. 27. P. 2563–2577. <https://doi.org/10.1021/ef400367n>
  21. Kumar P., Kunzru D. Modeling of naphtha pyrolysis // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985. V. 24. P. 774–782. <https://doi.org/10.1021/i200030a043>
  22. Pant K.K., Kunzru D. Pyrolysis of methylcyclohexane: kinetics and modelling // *Chem. Eng. J.* 1997. V. 67. P. 123–129. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(97\)00023-5](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00023-5)
  23. Jiang R., Liu G., He X., Yang C., Wang L., Zhang X., Mi Z. Supercritical thermal decompositions of normal- and iso-dodecane in tubular reactor // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2011. V. 92. P. 292–306. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.001>
  24. Yu J., Eser S. Supercritical-phase thermal decomposition of binary mixtures of jet fuel model compounds // *Fuel*. 2000. V. 79. P. 759–768. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00199-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00199-4)
  25. Li G., Zhang C., Wei H., Xie H., Guo Y., Fang W. Investigations on the thermal decomposition of JP-10/iso-octane binary mixtures // *Fuel*. 2016. V. 163. P. 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.052>
  26. Zhou H., Gao X., Liu P., Zhu Q., Wang J., Li X. An experimental and simulated investigation on pyrolysis of blended cyclohexane and benzene under supercritical pressure // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. P. 71–78. <https://doi.org/10.1134/S0965544117010066>
  27. Savage P.E. Pyrolysis of a binary mixture of complex hydrocarbons-reaction modeling // *Chem. Eng. Sci.* 1990. V. 45. P. 859–873. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)85008-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)85008-2)
  28. Shevelkova L.V., Vedeneeva L.M., Guselnikov L.E., Bach G., Zychlinski W., Zimmermann G. On the mechanism of inhibition-initiation during pyrolysis of hydrocarbon mixtures // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1990. V. 17. P. 201–215. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(90\)85010-K](https://doi.org/10.1016/0165-2370(90)85010-K)
  29. Jia X., Guo B., Jin B., Zhang X., Jing K., Liu G. High-pressure thermal decomposition of tetrahydrotricyclopentadiene (THTCPD) and binary high-density hydrocarbon fuels of JP-10/THTCPD in a tubular flowing reactor // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 8023–8035. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01128>
  30. Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P.M., Domine F., Brevart O., Dessort D., Pradier B. Inhibiting effect of tetralin on the pyrolytic decomposition of hexadecane. comparison with toluene // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 4689–4701. <https://doi.org/10.1021/ie0108853>

## КОНВЕРСИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ НА РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ РОДИЯ

© 2022 г. Т. И. Батова<sup>1,\*</sup>, Т. К. Обухова<sup>1</sup>, А. Н. Стащенко<sup>1</sup>,  
Е. Е. Колесникова<sup>1</sup>, Н. В. Колесниченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119071 Россия

\*E-mail: batova.ti@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14 мая 2021 г.

После доработки 8 февраля 2022 г.

Принята к публикации 22 февраля 2022 г.

Изучено влияние способа введения Rh в катализатор на основе цеолита ZSM-5 на его физико-химические и каталитические свойства в конверсии диметилового эфира в низшие олефины. Использование хитозана в качестве среды для диспергирования родия позволяет повысить конверсию диметилового эфира на 10% при сохранении селективности по низшим олефинам на уровне 75%, что, скорее всего, связано с локализацией родия преимущественно на поверхности цеолита, а также с его высокой дисперсностью. Способ введения родия также оказывает влияние на количество образующихся продуктов уплотнения, дезактивирующих катализатор. Использование хитозана в качестве среды для диспергирования родия и применение ротационного испарителя на стадии пропитки цеолита приводит к уменьшению количества продуктов уплотнения на поверхности катализатора. Установлено, что присутствие полимерной матрицы – хитозана при модифицировании обработанного ультразвуком цеолита приводит к падению выхода целевых продуктов реакции (этилена и пропилена) на 6%, что связано с ростом образования продуктов уплотнения.

**Ключевые слова:** цеолитные катализаторы, хитозан, родий, ультразвуковая обработка, диметиловый эфир, низшие олефины, продукты уплотнения

**DOI:** 10.31857/S0028242122020083, **EDN:** ERULQW

Использование диметилового эфира (ДМЭ) в качестве исходного сырья для синтеза низших олефинов привлекает все большее внимание исследователей благодаря целому ряду технологических, инженерных, термодинамических и экономических преимуществ [1–5]. Кроме того, процесс DTO (Dimethyl Ether to Olefins Processes) позволяет увязать рынки олефинов/полиолефинов с производством диметилового эфира – очень перспективного продукта на химическом и топливном рынке [6].

Катализаторы на основе цеолитов ZSM-5 показали перспективную селективность по низшим олефинам из ДМЭ [7–10]. В присутствии цеолитных катализаторов в конверсии ДМЭ участвуют

сразу несколько реакций, протекающих с участием кислотных центров цеолитов: метилирование, изомеризация, гидридный перенос, крекинг и т.д. Поэтому часто синтез низших олефинов осложняется большим количеством побочных реакций, в результате чего образуется сложная смесь продуктов. Соотношение между указанными реакциями зависит не только от природы и силы кислотного центра катализатора, условий его предварительной обработки и условий реакции, но также от способа введения металлсодержащего компонента [11–13].

Модифицирование цеолитов металлами часто приводит к возникновению неоднородностей химического и фазового составов катализатора, что

особенно заметно при модифицировании цеолитов благородными металлами [14]. Для получения тонкодисперсного распределения модификатора применяют различные методы его введения в цеолитную матрицу, такие как: использование полимеров в качестве подложки с последующей термической обработкой катализатора [14–18]; методы ультразвуковой обработки (УЗО) при пропитке носителя солью металла [19–21] и др., что приводит к повышению каталитической активности и стабильности катализаторов. Кроме того, использование УЗО исходного цеолита оказывает значительное влияние на свойства катализатора – катализаторы, полученные на основе промышленных цеолитов, обработанных ультразвуком, – более эффективны в конверсии ДМЭ в низшие олефины [22–25].

В литературе практически нет работ по исследованию влияния УЗО цеолита и разных способов модифицирования цеолитсодержащих катализаторов на их каталитические свойства и дезактивацию в конверсии ДМЭ в низшие олефины. Основные причины дезактивации катализаторов на основе цеолитов: термическая дезактивация и блокировка активных центров продуктами уплотнения. Согласно работам [26, 27] «продуктами уплотнения» в общем случае называют нелетучие органические соединения, формирующиеся на катализаторе в ходе реакции и блокирующие доступ к активным центрам, вызывая дезактивацию катализатора. В результате каталитическая активность и селективность катализатора по целевым продуктам снижаются.

В данной работе исследовано влияние различных способов введения Rh в катализаторы на основе микропористого цеолита ZSM-5, а также влияние предварительной обработки исходного цеолита ультразвуком на их каталитические свойства в конверсии ДМЭ в низшие олефины и на количественный состав продуктов уплотнения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализаторов

Родийсодержащие цеолитные катализаторы готовили на основе высокомолекулярного цеолита (ЦВМ с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 32.6$ ), который представляет собой отечественный аналог цеолита типа ZSM-5 (производство ОАО «Ангарский

завод катализаторов и органического синтеза») в аммонийной форме. Водородную форму (НЦВМ) получали прокаливанием порошка цеолита  $\text{NH}_4\text{ЦВМ}$  при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе.

Предварительную ультразвуковую обработку цеолита НЦВМ проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H с частотой 80 кГц и мощностью 130 Вт.

Родий наносили на цеолиты (с и без УЗО) из водного раствора  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или из предварительно подготовленного водного раствора композита  $\text{Rh}^*$ хитозан. Для приготовления композита использовали гидрохлорид хитозана (производство «Биопрогресс», г. Москва) с молекулярной массой  $10^4$  Да.

Расчетное содержание Rh в составе готовых катализаторов – 0.1 мас. %, хитозана водорастворимого (в/р) 2–7 мас. %.

Модифицирование цеолита НЦВМ проводили разными способами.

**Образец 1** готовили по методике, описанной в [20]: к НЦВМ добавляли водный раствор  $\text{RhCl}_3$  и оставляли на сутки, затем образец высушивали и прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе.

**Образец 2** готовили по той же методике, но к НЦВМ добавляли предварительно подготовленный водный раствор композита  $\text{RhCl}_3^*$ хитозана и оставляли на сутки, затем образец высушивали и прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе.

**Образец 3** готовили методом пропитки цеолита водным раствором  $\text{RhCl}_3$  с использованием ротационного испарителя (РИ) ИКА RV 10 auto pro V: водную суспензию НЦВМ с  $\text{RhCl}_3$  подвергали выпариванию под вакуумом в течение часа при  $80^\circ\text{C}$ , затем образец высушивали и прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе.

**Образец 4** готовили аналогично образцу 1 с той лишь разницей, что НЦВМ был подвергнут УЗО в течение 1 ч до нанесения родия.

**Образец 5** готовили аналогично образцу 2 с той лишь разницей, что НЦВМ был подвергнут УЗО в течение 1 ч до нанесения родия.

### *Физико-химические методы исследования*

**Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции молекулярного азота** на установке

ASAP-2010 фирмы Micromeritics были проведены исследования текстурных характеристик (удельной площади поверхности, суммарного объема пор и распределения пор по размерам) образцов катализаторов. Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре 350°C до  $4 \times 10^{-1}$  Па. Адсорбцию  $N_2$  проводили при температуре 77 К.

**Методом термогравиметрического анализа (ТГА)** были получены дериватограммы катализаторов, отработанных в конверсии ДМЭ, для определения величины потери веса образцов в процессе нагрева. Анализ был выполнен на приборе TGA/DSC 1, Mettler Toledo, Швейцария. Нагрев в диапазоне 30–1000°C, с интенсивностью 10 К/мин, в атмосфере воздуха с расходом 100 мл/мин, в тигле из оксида алюминия объемом 150 мкл.

**Инфракрасная спектроскопия диффузно-го отражения (ИКСДО).** Регистрацию спектров катализаторов при повышенных температурах в инертной атмосфере (Ar) и при пропускании смеси ДМЭ с азотом осуществляли методом ИКСДО в режиме *in situ*. Спектры регистрировали: после прокалывания катализатора в аргоне при температурном 450°C; затем при охлаждении в аргоне при температуре 320°C в высокотемпературной ячейке PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК Фурье-спектрометром VERTEX-70 «Bruker». Математическую обработку ИК-спектров проводили в программном пакете OPUS-7.

### Каталитические эксперименты

В каталитическом эксперименте использовали фракцию катализатора 0.4–0.63 мм, которую получали путем механического измельчения таблеток, спрессованных из полученного порошка.

Каталитические опыты проводили на лабораторной установке с микрореактором проточного типа. В качестве исходного реагента использовали ДМЭ с чистотой 99.8 (производство ОАО НАК Азот», г. Новомосковск). В качестве разбавителя ДМЭ применяли азот. Концентрация ДМЭ в исходной газовой смеси составляла 10 об. %. В проточный реактор загружали 0.5 г катализатора. Далее проводили активацию катализатора в токе  $N_2$  при 450°C в течение 1 ч. Устанавливали необходимые массовую скорость подачи реагентов ( $2.7 \text{ ч}^{-1}$ ), температуру (320°C) и давление

(~0.1 МПа). Для установления заданной скорости подачи сырья расход газа контролировали регуляторами расхода газа РРГ-10.

**Методика анализа сырья и продуктов реакции.** Газовый поток с помощью крана-дозатора подавали на анализ в хроматограф «Кристаллюк 4000М» с пламенно-ионизационным детектором. Размеры капиллярной колонки  $27.5 \text{ м} \times 0.32 \text{ мм} \times 10 \text{ мкм}$ , в качестве адсорбента использовали неполярную фазу SP-PlotPLOT Q, которая оказалась достаточно эффективной для выделения основных групп продуктов реакции (ДМЭ,  $CH_3OH$ , углеводороды  $C_1-C_6$ ). Анализ проводили в режиме термoprogrammирования (80–200°C, скорость нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ ), газ-носитель – гелий (скорость – 30 мл/мин). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin. Показатели процесса определяли на основе материального баланса.

Конверсию ДМЭ ( $X$ , %) рассчитывали по формуле (1):

$$X = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100, \quad (1)$$

где  $m_0$  и  $m$  – масса ДМЭ на входе и выходе из реактора, соответственно, г.

Селективность образования олефинов ( $S$ , мас. %) рассчитывали по формуле (2):

$$S = \frac{m_{\text{олеф}}}{m_{\text{ув}}} \times 100, \quad (2)$$

где  $m_{\text{олеф}}$ ,  $m_{\text{ув}}$  – массы олефинов и всех образовавшихся углеводородов, г.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты по влиянию способа введения Rh в цеолитную матрицу на каталитические свойства Rh/НЦВМ в конверсии ДМЭ в низшие олефины и количественный состав продуктов уплотнения.

По сравнению с традиционной пропиткой (образец 1) при использовании хитозана в качестве подложки для диспергирования родия (образец 2) конверсия ДМЭ увеличивается на 10% при сохра-

**Таблица 1.** Влияние способа введения родия в цеолитную матрицу НЦВМ на каталитические свойства в конверсии ДМЭ в низшие олефины<sup>а</sup>

Катализатор	$X_{\text{ДМЭ}}, \%$	Селективность по УВ, мас. %				$\Sigma C_2-C_4$	$C_2^=/C_3^=$	Масса продуктов уплотнения, мг <sup>б</sup>
		$C_2^=$	$C_3^=$	$C_4^=$	алканы $C_1-C_5$			
Образец 1	50.1	21.7	37.7	17.0	23.7	76.4	0.6	2.1
Образец 2	60.4	23.2	35.6	16.4	24.7	75.2	0.7	1.9
Образец 3	51.7	19.4	36.0	15.7	28.9	71.1	0.5	2.0

<sup>а</sup> Условия:  $T = 320^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.1 \text{ МПа}$ ,  $w = 2.7 \text{ ч}^{-1}$ , исходная смесь: 10% ДМЭ +  $N_2$ , содержание Rh 0.1 мас. %. Данные приведены за 3 ч работы катализатора.

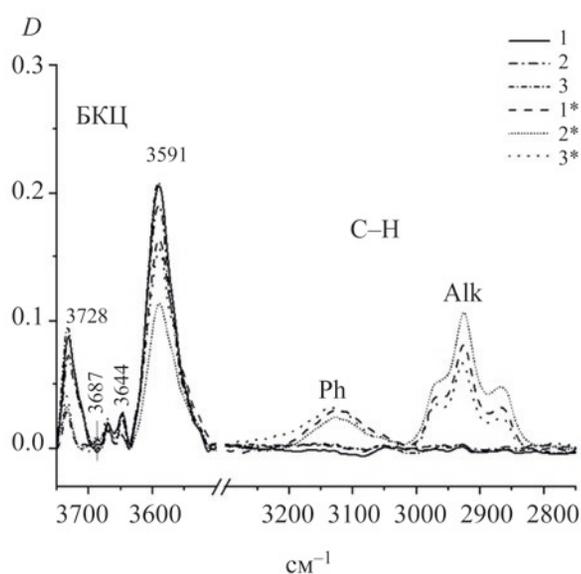
<sup>б</sup> Измерение массы продуктов уплотнения методом ТГА, без учета массы десорбированной воды.

нении селективности по низшим олефинам на том же уровне; при этом количество продуктов уплотнения на катализаторе снизилось. Использование ротационного испарителя при модифицировании (образец 3) практически не оказывает влияния на конверсию ДМЭ и количество продуктов уплотнения, однако, селективность по низшим олефинам и соотношение этилен/пропилен снижаются. Вероятно, это связано с частичной локализацией родия не на поверхности цеолита, а в порах, что вызывает диффузионные ограничения и способствует вторичным реакциям: олигомеризации и крекингу, приводящих к образованию  $C_{5+}$ -алифатических со-

единений, а также переносу водорода, способствующему образованию парафинов и ароматических соединений, и конденсации с образованием кокса.

Для оценки силы бренстедовских кислотных центров (БКЦ) в трех образцах катализаторов был использован метод ИКСДО в области поглощения  $3500-3800 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям связей –ОН в составе БКЦ. Для проведения расчета состава кислотных центров по методике [22] все указанные полосы были использованы как аналитические и все спектры были приведены к одинаковой базовой линии. В спектрах всех образцов (рис. 1), зарегистрированных при температуре  $450^\circ\text{C}$ , присутствуют полосы от БКЦ разной силы:  $3591 \text{ см}^{-1}$  от сильных БКЦ, две полосы средней интенсивности:  $3687$  и  $3644 \text{ см}^{-1}$  от центров средней силы и слабая полоса  $3728 \text{ см}^{-1}$  от слабых БКЦ. В спектрах отработанных образцов, прокаленных при  $450^\circ\text{C}$  содержатся полосы от алкильных групп ( $2840-2960 \text{ см}^{-1}$  от  $-CH_2-$ ,  $-CH_3$ ) и полизамещенных и/или конденсированных ароматических колец ( $3100-3200 \text{ см}^{-1}$ ).

Состав кислотных центров на поверхности всех исходных образцов катализаторов) близок между собой (табл. 2). Для отработанных образцов катализаторов (образцы 1\*–3\*) содержание кислотных центров существенно уменьшается, при этом наблюдается устойчивый рост содержания БКЦ средней силы в ряду  $1^* < 2^* < 3^*$ . Поскольку продукты уплотнения образуются в первую очередь на сильных кислотных центрах, то повышенное содержание БКЦ средней силы на образце 3\* говорит о более сильной его дезактивации.



**Рис. 1.** Отнормированные спектры ИКСДО исходных и отработанных (\*) катализаторов Rh/НЦВМ, зарегистрированные в токе Ar при  $450^\circ\text{C}$  (20 мин продувки).

**Таблица 2.** Спектральная характеристика кислотных центров на поверхности катализаторов Rh/НЦВМ

Образцы	Состав БКЦ, %		
	слабые центры (3728 см <sup>-1</sup> )	средней силы (3687, 3644 см <sup>-1</sup> )	сильные (3591 см <sup>-1</sup> )
Образец 1	26	11.5	62.5
Образец 2	24	11	65
Образец 3	27	13.5	59.5
Образец 1*	13	11	76
Образец 2*	16	15	69
Образец 3*	15.5	25.5	59

\*– отработанные образцы в конверсии ДМЭ.

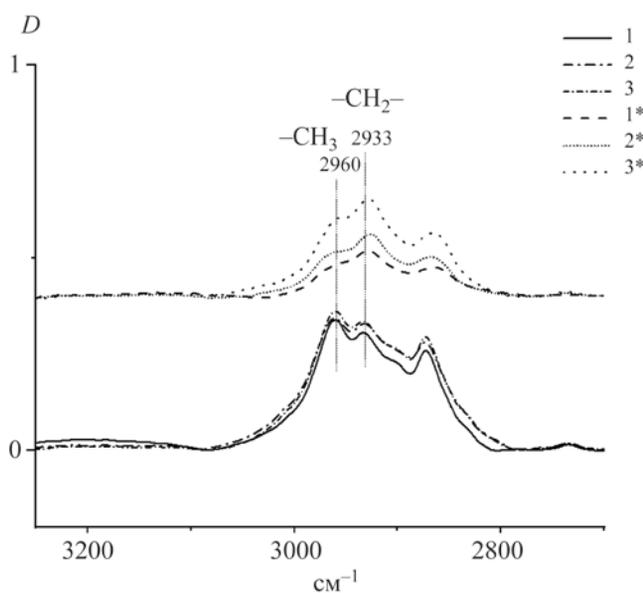
**Таблица 3.** Влияние предварительной УЗО цеолита на каталитические свойства Rh/НЦВМ (с/без использованием хитозана для диспергирования родия) в конверсии ДМЭ в низшие олефины<sup>a</sup>

Образец	X <sub>ДМЭ</sub> , %	Селективность ΣC <sub>2</sub> –C <sub>4</sub> <sup>–</sup> , мас. %	Масса продуктов уплотнения, мг <sup>b</sup>
1	50.1	76.4	2.1
4	57.3	71.8	1.7
2	60.4	75.2	1.9
5	51.3	77.6	2.1

<sup>a</sup> Условия: T = 320 °C, P = 0.1 МПа, w = 2.7 ч<sup>-1</sup>; исходная смесь: 10% ДМЭ + N<sub>2</sub>, содержание Rh 0.1 мас. %. Данные приведены за 3 ч работы катализатора.

<sup>b</sup> Измерение массы продуктов уплотнения методом ТГА. Без учета массы десорбированной воды.

После пропускания ДМЭ при 320°C на всех исходных образцах катализаторов интенсивности полос, относящихся к алкильным группам, отличаются от интенсивностей полос на отработанных



**Рис. 2.** Сравнение спектров ИКДО исходных (после пропускания ДМЭ в течение 20 мин) и отработанных (\*) в конверсии ДМЭ катализаторов Rh/НЦВМ.

образцах (рис. 2). В спектрах исходных образцов после пропускания ДМЭ в течение 20 мин проявляются преимущественно полосы от разветвленных алкильных заместителей с метильными группами, а в отработанных – с метиленовыми группами. Причем наибольшая интенсивность этих полос наблюдается в спектре образца 3\*, что подтверждает повышенную дезактивацию на этом образце.

Сравнительные результаты каталитических свойств родийсодержащих катализаторов на основе НЦВМ и НЦВМ, обработанного ультразвуком, приведены в табл. 3. Как видно из таблицы, селективность по низшим олефинам для образца 4 уменьшается, а для образца 5 несколько увеличивается по сравнению с образцами 1 и 2 соответственно. При этом, для образца 4 наблюдается рост активности и уменьшение дезактивации и, наоборот, для образца 5 наблюдается падение активности и рост дезактивации. Стабильность работы всех образцов при этом примерно одинаковая (рис. 3).

Различия в каталитических свойствах, количестве продуктов уплотнения в зависимости от способа введения родия и УЗО исходного цеолита, скорее всего, связаны с текстурными свойствами

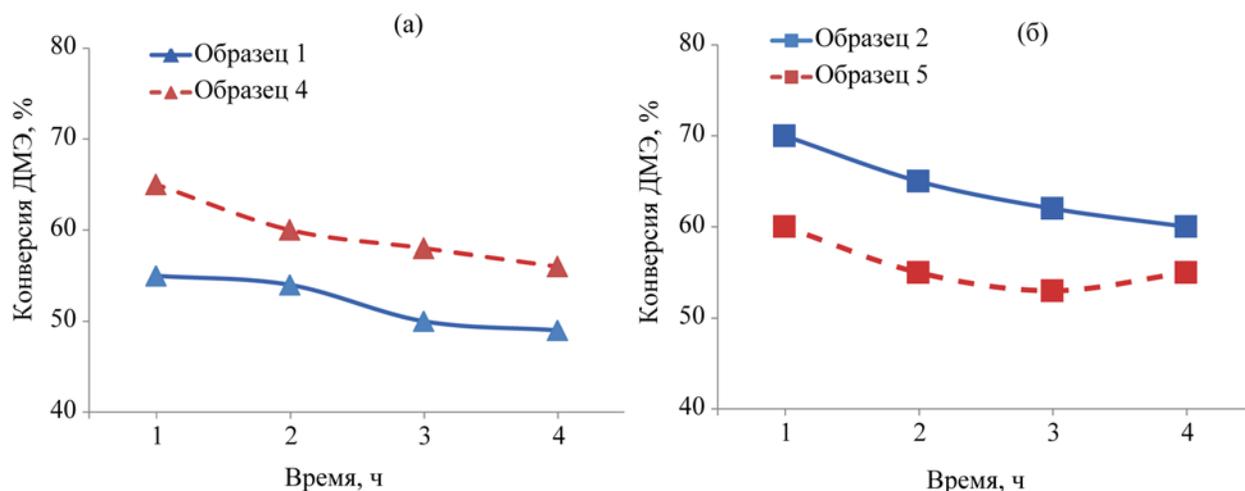


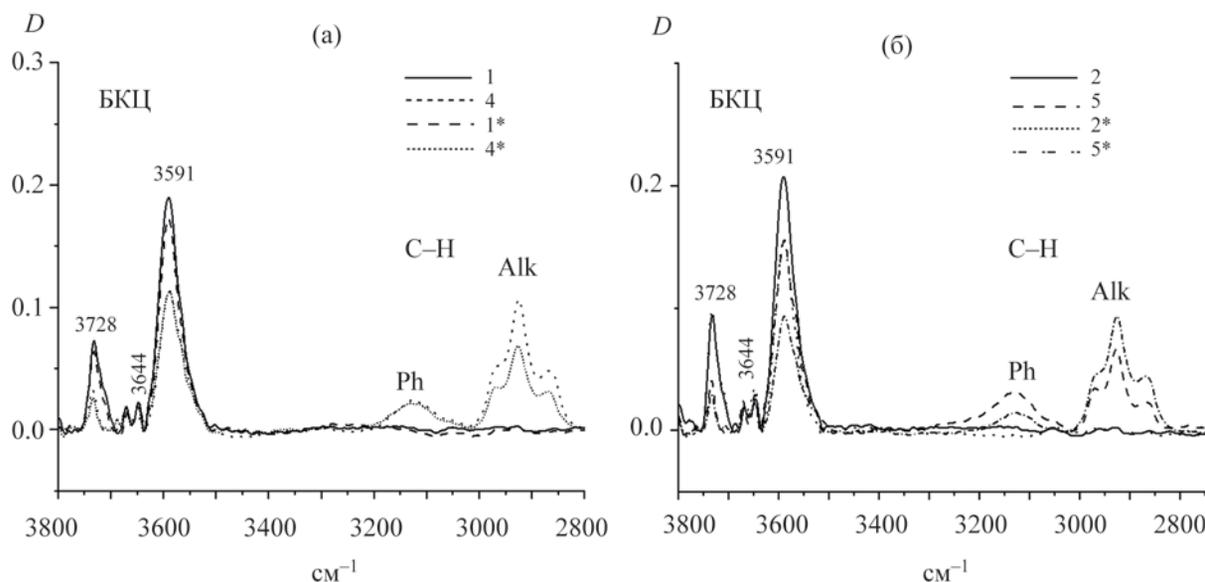
Рис. 3. Влияние предварительной УЗО цеолита (пуктир) на стабильность работы катализаторов Rh/НЦВМ с нанесением родия из хлорида родия (а) и композита родий-хитозан (б) в конверсии ДМЭ в низшие олефины.

катализаторов. Из табл. 4 видно, что способ введения родия не оказывает влияния на удельную площадь поверхности и общий объем пор, повышение конверсии ДМЭ в случае использования хитозана можно объяснить большей дисперсностью активных частиц родия на поверхности катализатора [19]. Предварительная обработка ультразвуком приводит к росту общего объема пор, причем в основном за счет роста мезопор. Такой эффект был показан ранее авторами работы [28]. Наличие мезопор способствует снижению диффузионных торможений, что уменьшает вероятность вторичных реакций, следовательно, и количество продуктов уплотнения, что и наблюдается для образца 4. Несоответствие для образца 5 возможно связано

с тем, что при прокаливании цеолита с хитозаном происходит разложение последнего, и на поверхности цеолита остаются небольшие количества карбонат-анионов [20]. Возможно, эти «органические остатки» при обработке ультразвуком цеолита входят глубоко в поры, блокируя активные центры, что приводит к падению активности катализатора. Данное предположение хорошо объясняется текстурными свойствами (табл. 4), для всех отработанных образцов удельная площадь поверхности сильно уменьшается при снижении общего объема пор; при этом отработанный образец 5 содержит существенно меньший общий объем пор (0.136 см<sup>3</sup>/г) по сравнению с отработанным образцом 4 (0.152 см<sup>3</sup>/г).

Таблица 4. Характеристики пористой структуры исходных и отработанных цеолитных катализаторов Rh/НЦВМ

Образец	ВЕТ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г
Исходные образцы				
1	353	0.182	0.115	0.067
2	353	0.180	0.114	0.066
4	357	0.210	0.116	0.094
5	355	0.201	0.116	0.085
Отработанные образцы				
1*	201	0.117	0.072	0.055
2*	203	0.121	0.075	0.046
4*	254	0.152	0.089	0.063
5*	224	0.136	0.079	0.057



**Рис. 4.** Сравнение спектров ИКДО в области поглощения связей ОН–(БКЦ) и С–Н исходных и отработанных катализаторов Rh/НЦВМ с нанесением родия из хлорида родия (а) и композита родий–хитозан (б) (с/без использованием УЗО исходного цеолита).

Предварительная обработка ультразвуком цеолита влияет на интенсивность ИКДО-спектров на поверхности отработанных катализаторов, приготовленных по разным методикам (рис. 4). В случае традиционной пропитки водным раствором хлорида родия предварительная УЗО цеолита способствует росту интенсивности спектральных полос от связей С–Н в области 2800–2970  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к алкильным группам  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ) и уменьшению интенсивности полос в области 3100–3200  $\text{см}^{-1}$ , относящихся к конденсированной ароматике. В случае использования хитозана для диспергирования родия, наоборот, предварительная УЗО цеолита способствует росту интенсивности полос от конденсированной ароматики. Таким образом, УЗО способствует уменьшению ароматических отложений на поверхности отработанных катализаторов с нанесением родия методом традиционной пропитки (образец 4\*), однако приводит к росту конденсированной ароматики на катализаторах с использованием хитозана для диспергирования родия (образец 5\*).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ введения родия в цеолитную матрицу, а также предварительная ультразвуковая обработ-

ка цеолита оказывают влияние как на конверсию ДМЭ, так и на распределение продуктов реакции. Использование хитозана в качестве среды для диспергирования родия является предпочтительным по сравнению с традиционной пропиткой из водного раствора соли родия и нанесением родия в ротационном испарителе. Однако при использовании хитозана предварительная УЗО цеолита приводит к падению его активности и, соответственно, падению выхода целевых продуктов реакции (этилена и пропилена), что связано с ростом образования продуктов уплотнения.

По данным ИКСДО предварительная обработка цеолита ультразвуком способствует уменьшению ароматических отложений в случае использования традиционной пропитки цеолита водным раствором хлорида родия и повышению ароматических отложений – в случае использования хитозана для диспергирования родия.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

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

Авторы выражают искреннюю благодарность д.х.н., проф. Г.Н. Бондаренко (ИНХС РАН) за проведение исследований методом высокотемпературной ИК-спектроскопии диффузного отражения *in situ* и помощь в обсуждении результатов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Багова Татьяна Игоревна, с.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9253-8523>

Обухова Татьяна Константиновна, м.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6155-5507>

Стащенко Антон Николаевич, м.н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8748-8736>

Колесникова Екатерина Евгеньевна, н.с. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8762-8025>

Колесниченко Наталия Васильевна, гл.н.с., проф. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. Изучение магнийсодержащих цеолитных катализаторов синтеза низших олефинов из диметилового эфира // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 181–185 [Goryainova T.I., Biryukova E.N., Kolesnichenko N.V., Khadzhiev S.N. Study of magnesium-containing zeolite catalysts for the synthesis of lower olefins from dimethyl ether // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. P. 169–173. <https://doi.org/10.1134/S096554411101004X>].
2. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Хиврич Е.Н., Колесникова Е.Е., Багова Т.И. Стабильность цеолитного катализатора La–Zr–HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 4. С. 259–266. <https://doi.org/10.7868/S0028242113040072> [Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Khivrich E.N., Kolesnikova E.E., Batova T.I. Stability of La–Zr–HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeolite catalysts in the conversion of dimethyl ether to lower olefins // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. P. 225–232. <https://doi.org/10.1134/S0965544113040075>].
3. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н. Получение низших олефинов из природного газа через метанол и его производные (обзор) // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 5. С. 323–333 [Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N. Manufacturing of lower olefins from natural gas through methanol and its derivatives (review) // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. P. 325–334. <https://doi.org/10.1134/S0965544108050010>].
4. Jeong J.W., Ahn C.I., Lee D.H., Um S.H., Bae J.W. Effects of Cu–ZnO content on reaction rate for direct synthesis of DME from syngas with bifunctional Cu–ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Catal. Lett. 2013. V. 143. P. 666–672. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1022-6>
5. Brown D., Bhatt B., Hsiung T.H., Lewnard J.J., Waller F.J. Novel technology for the synthesis of dimethyl ether from syngas // Catal. Today. 1991. V. 8. I. 3. P. 279–304. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80055-E](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80055-E)
6. Chikamatsu N., Honda K., Okita A., Takahashi J., Oyama K., Nakamura M. Dominant technology for the propylene production (DTP) process. 7th Asian DME Conference. 2011.
7. Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Маркова Н.А., Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Хаджиев С.Н., Китаев Л.Е., Ющенко В.В. Конверсия диметилового эфира в олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. С. 45–49 [Kolesnichenko N.V., Yashina O.V., Markova N.A., Biryukova E.N., Goryainova T.I., Kulumbegov R.V., Khadzhiev S.N., Kitaev L.E., Yushchenko V.V. Conversion of dimethyl ether into C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> olefins on zeolite catalysts // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. P. 42–46. <https://doi.org/10.1134/S0965544109010083>].
8. Omata K., Yamazaki Y., Watanabe Y., Kodama K., Yamada M. Artificial neural network (ANN)-aided optimization of ZSM-5 catalyst for the dimethyl ether to olefin (DTO) reaction from neat dimethyl ether (DME) // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 6256–6261. <https://doi.org/10.1021/ie801757p>
9. Zhao T.-S., Takemoto T., Tsubaki N. Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5 // Catal. Commun. 2006. V. 7. P. 647–650. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.11.009>
10. Jian-ming M., Zhang Q., Xie H., Pan J., Tan Y., Han Y. Effects of reaction atmosphere on dimethyl ether conversion to propylene process over Ca–ZSM-5 // J. Fuel Chem. Technol. 2011. V. 39. P. 42–46. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60008-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60008-X)

11. *Stoker M.* Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior // *Microporous and Mesoporous Materials* 1999. V. 29. № 1–2. P. 3–48. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00319-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00319-9)
12. *Bakarea I.A., Oki M., Sanhooba M.A., Miyakeb K., Hirotab Y., Yamania Z.H., Nishiyama N.* Dimethyl ether-to-olefins over aluminum rich ZSM-5: the role of Ca and La as modifiers // *Fuel*. 2018. V. 211. P. 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.117>
13. *Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Яшина О.В., Хаджиев С.Н.* Синтез низших олефинов из диметилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов, модифицированных соединениями родия // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 1. С. 1–7 [*Kolesnichenko N.V., Goryainova T.I., Biryukova E.N., Yashina O.V., Khadzhiev S.N.* Synthesis of lower olefins from dimethyl ether in the presence of zeolite catalysts modified with rhodium compounds // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 1. P. 55–60. <https://doi.org/10.1134/S0965544111010105>].
14. *Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Fadeeva T.V.* Green synthesis of water-soluble nontoxic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles // *Int. J. Nanomedicine*. 2014. V. 9. P. 1883–1889. <https://doi.org/10.2147/IJN.S57865>
15. *Tadjarodi A., Dehghani M., Imani M.* Green synthesis and characterization of palladium nanoparticles supported on zeolite Y by sonochemical method, powerful and efficient catalyst for Suzuki-Miyaura coupling of aryl halides with phenylboronic acid // *Appl. Organomet. Chem*. 2018. V. 32. № 12. P. 4594–4596. <https://doi.org/10.1002/aoc.4594>
16. *Новоторцев В.М., Козлов В.В., Королев Ю.М., Карпачева Г.П., Кожитов Л.В.* Образование наночастиц нового метастабильного соединения меди в гетерогенной системе гидрат ацетата меди/полиакрилонитрил // *Журнал неорганической химии*. 2008. Т. 53. № 7. С. 1087–1089 [*Novotortsev V.M., Kozlov V.V., Korolev Yu.M., Karpacheva G.P., Kozhitov L.V.* Formation of nanoparticles of a new metastable copper compound in the copper acetate hydrate/poly(acrylonitrile) heterogeneous system // *Russ. J. of Inorganic Chemistry*. 2008. V. 53. № 7. P. 1006–1008. <https://doi.org/10.1134/S003602360807005X>].
17. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металло-комплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
18. *Прозорова Г.Ф., Поздняков А.С., Емельянов А.И., Коржова С.А., Ермакова Т.Г., Трофимов Б.А.* Водорастворимые наноккомпозиты серебра с сополимером 1-винил-1,2,4-триазола // *Доклады Академии Наук*. 2013. Т. 449. № 2. С. 172–173. <https://doi.org/10.7868/S0869565213080136> [*Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Trofimov B.A.* Water-soluble silver nanocomposites with 1-vinyl-1,2,4-triazole copolymer // *Dokl. Chem*. 2013. V. 449. P. 87–88. <https://doi.org/10.1134/S0012500813030051>].
19. *Колесниченко Н.В., Колесникова Е.Е., Обухова Т.К., Бондаренко Г.Н.* Композиты родий\*хитозан, нанесенные на Mg-HZSM-5, в конверсии диметилового эфира в низшие олефины // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 6. С. 665–671. <https://doi.org/10.1134/S0028242118060059> [*Kolesnichenko N.V., Kolesnikova E.E., Obukhova T.K., Bondarenko G.N.* Rhodium-chitosan composites supported on magnesium-HZSM-5 in the conversion of dimethyl ether to lower olefins // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. № 12. P. 1013–1018. <https://doi.org/10.1134/S0965544118120058>].
20. *Батова Т.И., Обухова Т.К., Колесниченко Н.В., Николаев С.А.* Влияние ультразвуковой обработки на физико-химические и каталитические свойства катализатора Rh\*хитозан/НЦВМ в конверсии диметилового эфира в низшие олефины // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 569–574. <https://doi.org/10.1134/S0028242119050034> [*Batova T.I., Obukhova T.K., Kolesnichenko N.V., Nikolaev S.A.* Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical and catalytic properties of rhodium-chitosan/HTsVM catalysts in dimethyl ether conversion to lower olefins // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 9. P. 1017–1022. <https://doi.org/10.1134/S0965544119090032>].
21. *Слинкин А.А.* Структура и каталитические свойства гетерогенных катализаторов // *Итоги науки и техники. Серия «Физическая химия. Кинетика»* М : ВИНТИ. 1971. С. 104.
22. *Колесникова Е.Е., Обухова Т.К., Колесниченко Н.В., Бондаренко Г.Н., Арапова О.В., Хаджиев С.Н.* Особенности модифицирования цеолитного катализатора конверсии диметилового эфира в олефины соединениями Mg при ультразвуковой обработке // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 5. С. 573–579. <https://doi.org/10.1134/S0028242118050209> [*Kolesnikova E.E., Obukhova T.K., Kolesnichenko N.V., Bondarenko G.N., Arapova O.V., Khadzhiev S.N.* Ultrasound-assisted modification of zeolite catalyst for dimethyl ether conversion to olefins with magnesium compounds // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. № 10. P. 863–868. <https://doi.org/10.1134/S0965544118100201>].
23. *Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Бондаренко Г.Н., Хаджиев С.Н.* Нанодисперсные суспензии цеолитов - катализаторы конверсии диме-

- тилового эфира в олефины // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 115–121. <https://doi.org/10.7868/S0044453718010120> [Kolesnichenko N.V., Yashina O.V., Ezhova N.N., Bondarenko G.N., Khadzhiyev S.N. Nanodispersed suspensions of zeolite catalysts for converting dimethyl ether into olefins // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. P. 118–123. <https://doi.org/10.1134/S0036024418010120>].
24. Belaya L.A., Doronin V.P., Sorokina T.P. Ultrasound application at different stages of preparation of the cracking catalyst // Catalysis in Industry. 2009. V. 1. № 3. P. 237–242. <https://doi.org/10.1134/S207005040903012X>].
25. Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Яшина О.В. Формирование наночастиц цеолита типа MFI и суспензий на его основе // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 607–611. <https://doi.org/10.7868/S0028242116060113> [Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Yashina O.V. Formation of MFI-type zeolite nanoparticles and zeolite-based suspensions // Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 9. P. 827–831. <https://doi.org/10.1134/S0965544116090115>].
26. Luo M., Zang H., Hu B., Wang B., Mao G. Evolution of confined species and their effects on catalyst deactivation and olefin selectivity in SAPO-34 catalyzed MTO process // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 17651–17658. <https://doi.org/10.1039/C5RA22424A>
27. Barbier J., Churin E., Marecot P., Menezo J.C. Deactivation by coking of platinum/alumina catalysts. effects of operating temperature and pressure // Applied Catalysis. 1988. V. 36. P. 277–285. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80121-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80121-9)
28. Колесниченко Н.В., Коннов С.В., Павлов В.С., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Хаджиев С.Н. Конверсия диметилового эфира в олефины в slurry-реакторе: влияние размера частиц, текстурных и кислотных свойств цеолитов типа MFI // Наногетерогенный катализ. 2017. Т. 2. № 1. С. 29–37. <https://doi.org/10.1134/S2414215817010051> [Kolesnichenko N.V., Konnov S.V., Pavlov V.S., Yashina O.V., Ezhova N.N., Khadzhiyev S.N. Dimethyl ether to olefins conversion in a slurry reactor: effects of the size of particles and the textural and acidic properties of the MFI-type zeolite // Pet. Chem. 2017. V. 57. P. 576–583. <https://doi.org/10.1134/S0965544117070052>].

## БИОДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО, ПРОИЗВЕДЕННОЕ ИЗ МАСЕЛ МАКА И КАНОЛЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И УРОВНЕЙ ВЫБРОСОВ У ПРОБ, ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ НОВЫХ ТИПОВ НАНОЧАСТИЦ

© 2022 г. Ahmet Beyzade Demirpolat<sup>1</sup>, Muhammed Mustafa Uyar<sup>2</sup>, Hasan Arslanoğlu<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronics and Automation, Vocational School of Arapgir, Turgut Ozal University, Malatya, 44800 Turkey

<sup>2</sup> Department of Electricity and Energy, Vocational School of Arapgir, Turgut Ozal University, Malatya, 44800 Turkey

<sup>3</sup> Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Çanakkale, 17100 Turkey

\*E-mail: hasan.arslanoglu@comu.edu.tr

Поступила в редакцию 24 мая 2021 г.

После доработки 6 июля 2021 г.

Принята к публикации 23 марта 2022 г.

Для получения биодизельного топлива изучалась реакция межмолекулярной этерификации масел сельскохозяйственных культур мака и канолы, катализируемая кислотами и основаниями. Кроме того, для сравнения были проведены испытания стандартного дизельного и биодизельного топлив без добавок. Для определения эксплуатационных характеристик и уровня вредных выбросов исследуемые топлива были подвергнуты испытаниям в трехцилиндровом дизельном двигателе с прямым впрыском. Полученные значения сравнивали со значениями стандартного дизельного топлива. Обнаружено, что увеличение доли биодизеля в дизельном топливе увеличивает удельный расход топлива и повышает температуру выхлопных газов на выходе; при этом уровень выбросов CO и углеводородов (УВ) уменьшился, а уровень выбросов NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> увеличился. Были также получены и испытаны пробы биодизельного топлива с добавками наночастиц CuO. Сравнение проб биодизеля и топлива, созданного путем добавления наночастиц, показало, что добавка наночастиц в биодизель и дизельное топливо способствует снижению уровня выбросов CO примерно на 20%, уровня выбросов УВ на 27%, дыма (сажи) на 29%, удельного расхода топлива на 16%. Таким образом, в результате исследований было впервые отмечено улучшение характеристик сгорания и производительности биодизельного топлива с добавкой наночастиц, снижение значений выбросов, что положительно сказалось на чистоте окружающей среды.

**Ключевые слова:** биодизель, наночастицы, маковое масло, каноловое масло, дизельный двигатель, дизельно топливо

**DOI:** 10.31857/S0028242122020095, **EDN:** ERZGES

Современные темпы развития привели к тому, что сектор промышленного использования дизельных топлив не может удовлетворить свои потребности, используя только нефтепродукты. По этим причинам на первый план выходят возобновляемые источники энергии, которые смогут удовлетворить энергетические потребности мира в дизельном топливе. Исследования в области альтернативных видов энергии и топлива заняли важное место в мире. Альтернативным топливом, пригодным для

использования в дизельных двигателях, следует считать такое топливо, которое является экономичным, возобновляемым, экологически безопасным и легко доступным. Биодизель считается альтернативным видом топлива для дизельных двигателей, обладающим свойствами, которые могут соответствовать этим требованиям [1].

В процессе данного исследования было замечено, что для производства биодизеля используются

растительные масла, животные жиры, отработанные фритюрные и моторные масла. Хотя биодизель широко применяется в сельском хозяйстве и транспортном секторе, очевидно, что имеется не так много исследований и разработок, которые можно было бы использовать для производства энергии. Испытания для определения условий горения и рабочих характеристик были проведены с использованием топлива, состоящего из смеси биодизеля из рыбьего жира (10%) и дизельного топлива (90%), которое подавали в дизельный двигатель методом прямого впрыска при частоте вращения 2200 об/мин и нагрузках двигателя 3.75, 7.5, 11.25 и 15 Нм [2]. В результате эксперимента было показано, что указанную смесь можно использовать в дизельном двигателе без каких-либо изменений [2]. Методы производства биодизеля рассматриваются в исследованиях G. Knothe и L.F. Razon, которые изучали влияние типов жирных кислот и сырья, используемых при производстве биодизеля, на его характеристики [3]. M. Balat и H. Balat показали в своих исследованиях, что растительные масла значительно отличаются от дизельного топлива, полученного из нефти, с точки зрения их свойств, влияющих на впрыск и распыление. Причиной этого они указали высокую вязкость растительных масел. Используемые сегодня дизельные двигатели имеют систему впрыска топлива, чувствительную к изменению вязкости. По этим причинам ими были проведены различные исследования по снижению вязкости растительного масла для улучшения характеристик топлива [4].

В настоящей статье дается обзор исследований по экономике производства биодизеля. Помимо методов оценки и определения общих инвестиционных затрат, в ней приводится оценка экономически эффективных технологий, катализаторов и альтернативного сырья. Кроме того, рассматриваются основные системные переменные, влияющие на рентабельность и экономическую целесообразность производства биодизеля [5]. M. Mathiyazhagan и A. Ganapathi определили, что биодизель можно производить из растительных и животных масел с помощью реакции межмолекулярной переэтерификации. Они исследовали влияние факторов, участвующих в этой реакции, на производство биодизеля [6]. G.R. Moradi и др.

изучили реакцию межмолекулярной переэтерификации соевого масла с получением биодизельного топлива с использованием КОН при различных условиях обработки. Затем они создали модель прогнозирования получаемых результатов с помощью искусственной нейронной сети и проанализировали точность полученных результатов [7]. M. Gülüm и др. в своих исследованиях обнаружили, что факторами, препятствующими широкому использованию биодизеля, являются высокая стоимость производства и вязкость топлива. Чтобы преодолеть эти недостатки, исследовали условия реакции межмолекулярной переэтерификации при сжигании отходов с обводненной нефтью (WCO), применяя метод Тагучи (Taguchi) и подход с использованием полного факторного планирования эксперимента [8]. Kalaimurugan K. и др. добавляли наночастицы оксида меди к биодизельному топливу. Они исследовали эксплуатационные характеристики горения и уровень выбросов такого топлива, используемого в дизельном двигателе с фиксированной частотой вращения [9]. S.X. Tan и др. исследовали уровень выбросов, испытывая смесь спирта и биодизеля в дизельном двигателе [10]. R. Siva и др. испытывали в экспериментальном двигателе биодизель, полученный из масла апельсиновой корки [11]. S. Manigandan и др. изучали свойства выбросов и впрыска биодизеля, произведенного из кукурузного масла, в экспериментальной установке [12]. K. Kalaimurugan и др. проводили исследования смеси оксида церия ( $\text{CeO}_2$ ) с чистым дизельным топливом и наночастицами; полученные экспериментальные результаты показали увеличение теплового КПД тормоза (brake thermal efficiency) и сокращение уровня выбросов выхлопных газов [13].

Основная цель исследования – изучение характеристики и уровня выбросов биодизельного топлива, полученного из растительных масел мака и канолы, при его использовании в дизельных двигателях и сравнение их с соответствующими значениями стандартного дизельного топлива.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемое биодизельное топливо производили из указанных масел в присутствии катализаторов NaOH и метанола. Затем были получены

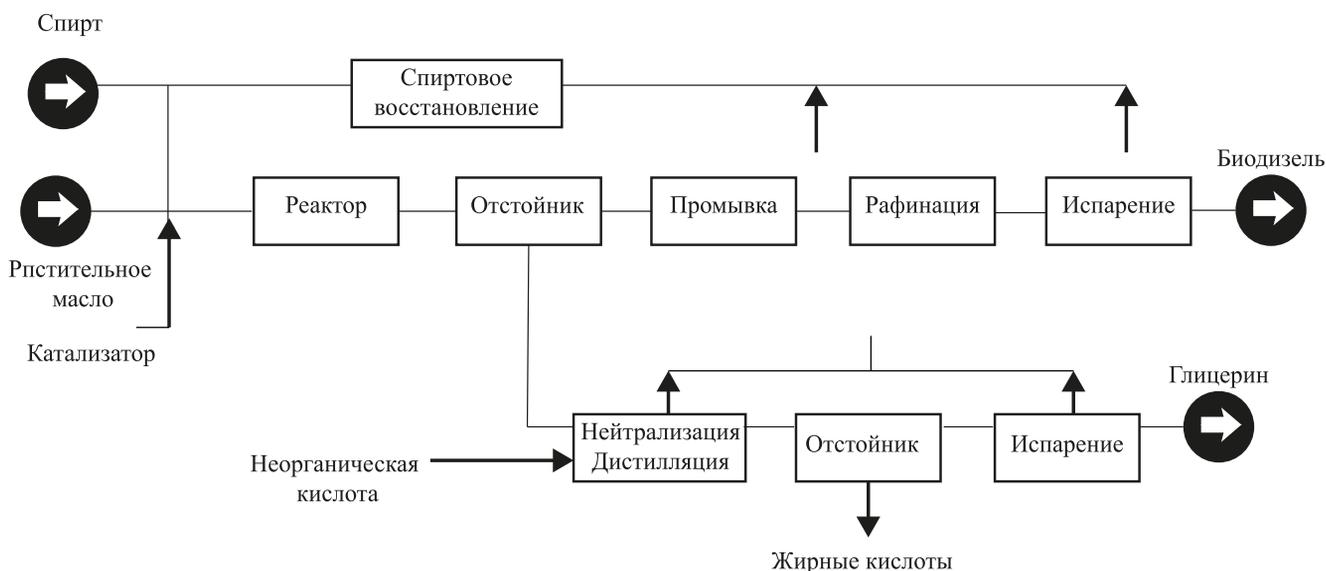


Рис. 1. Схема производства биодизеля [14].

наночастицы CuO с использованием ацетата меди, этанола, очищенной воды и гидроксида натрия. Новые пробы для испытаний, названные B5, B10 и B20, были получены путем смешения биодизельных топлив с дизельным топливом в концентрации 5, 10 и 20% по объему. Наночастицы в количестве 50 и 100 ppm были добавлены в B20 и подвергнуты испытаниям для определения эксплуатационных характеристик и уровня выбросов в дизельном двигателе. Результаты исследования – улучшение характеристик горения и эксплуатационных характеристик биодизеля с добавкой наночастиц, снижение уровня выбросов и положительное влияние этого снижения на окружающую среду – получены впервые.

#### ПОЛУЧЕНИЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С ДОБАВКАМИ НАНОЧАСТИЦ

**Производство биодизеля.** В этом исследовании биодизельное топливо было произведено из масел мака и канолы путем применения реакции межмолекулярной переэтерификации с кислотным и основным катализом. Чтобы различные растительные масла можно было без проблем использовать в качестве топлива в дизельных двигателях, их необходимо подвергнуть некоторой предварительной обработке. Эти процессы можно перечислить в порядке предпочтения следующим образом: ме-

жмолекулярная переэтерификация, разбавление, микроэмульсия и пиролиз. Схема производства биодизеля представлена на рис. 1.

Межмолекулярная переэтерификация – реакция, применяемая для снижения вязкости масел (триглицеридов). В этом процессе масло реагировало с одноатомным спиртом (метанол, этанол, изопропил) в присутствии катализатора (кислотных и основных катализаторов и ферментов (биокатализаторов)). В результате этой реакции получаются жирные кислоты. Производство биодизеля проходит такие технологические этапы, как смешивание спирта и катализатора, реакция, удаление спирта, нейтрализация глицерина, промывка метиловым эфиром. Масла, используемые в процессе реакции, не должны содержать влаги, потому что известно, что вода вызывает образование новых свободных жирных кислот и отрицательно влияет на реакцию. Поскольку поставляемые масла получают методом холодного отжима, они могут содержать влагу. По этой причине перед запуском процесса межмолекулярной переэтерификации потенциально присутствующая в масле влага была удалена в устройстве (рис. 2) под вакуумом при температуре 72°C.

1000 мл макового и канолового масла смешивали в трехгорлой колбе с использованием магнитной



Рис. 2. Процесс испарения.



Рис. 3. Реакция межмолекулярной переэтерификации.

мешалки при 500 об/мин и 60°C. В другой магнитной мешалке 20% (200 мл) используемого масла смешивали в метаноле до полного растворения в нем 0.4% (4 г) соли гидроксида натрия (NaOH), содержащейся в масле. После того как соль NaOH полностью растворялась в метаноле, ее постепенно добавляли в маковое или каноловое масло, перемешивая при постоянной температуре 60°C. Реакцию межмолекулярной переэтерификации продолжали в течение 2 ч в системе с обратным холодильником, как показано на рис. 3. По истечении 2 ч, как показано на рис. 4а, материал переносили в делительную воронку и подвергали 24-часовому пери-

оду выдержки, чтобы гарантировать фазовое разделение глицерина и метиловых эфиров. В конце периода выдержки было обнаружено, что глицерин высокой плотности образовал нижнюю (глицериновую) фазу, которую удаляли через клапан делительной воронки.

Хотя в конце реакции происходит отделение глицериновой фазы, глицерин, соль и остаточный метанол находятся в метиловом эфире. Эти вещества, гомогенно смешанные с биодизелем, подлежат процессу промывки, чтобы отделить их от метилового эфира. Процесс промывки показан на рис. 4б. Общей особенностью глицерина, соли и метанола является то, что они растворимы в воде. В процессе промывки эти вещества растворяются в воде и переходят в нижнюю фазу. Таким образом, они отделяются от метилового эфира. В конечном итоге очищенный биодизель подвергали испарению, а содержащуюся в нем влагу удаляли. После того как продукт принимал окончательную форму, его фильтровали и передавали на хранение.

В результате реакции межмолекулярной переэтерификации был отделен глицерин, входящий в состав макового масла. В результате этого разделения были получены метиловый эфир макового масла (POME) и метиловый эфир канолового масла (COME). На рис. 5 видно, что после отделения глицерина от жирных кислот вязкость пробы сни-

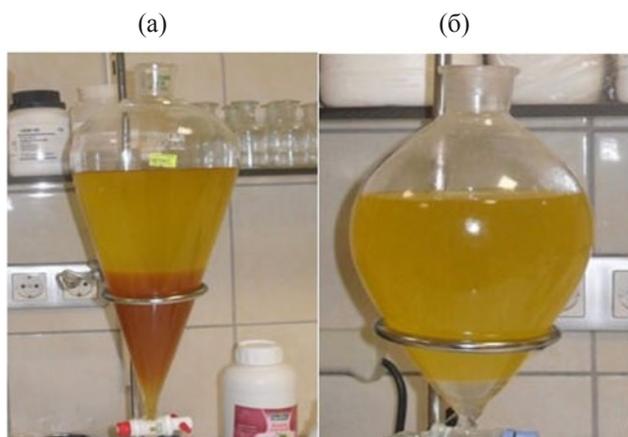


Рис. 4. Фазовое разделение (а) и процесс промывки (б) при получении биодизеля из макового масла.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства дизельного и биодизельного топлива

Тип топлива	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Цетановое число, SS	Низшая теплотворная способность, кДж/кг
Дизельное топливо	0.832	3.720	53.10	42.700
100% COME	0.879	5.328	58.8	39.950
100% POME	0.884	5.525	56.8	39.500

жается, а цвет становится в значительной степени более прозрачным. Были исследованы физико-химические свойства полученных проб топлива. Результаты этого исследования приведены в табл. 1.

Новые пробы топлива с различным химическим составом были получены путем добавления 5, 10 и 20% топлива, полученного из канолового и макового масел, к стандартному дизельному топливу (B5, B10, B25).

**Производство наночастиц.** При производстве наночастиц CuO 1.82 г (0.01 моль) ацетата меди добавляли в 50 мл этанола и растворяли в ультразвуковой ванне в течение 20 мин, как показано на рис. 6а, с образованием первой смеси. Затем 4 г (0.1 моль) NaOH (гидроксида натрия) добавляли в 100 мл дистиллированной воды и получали вторую смесь растворением в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Как показано на рис. 6б, на следующем этапе эти смеси объединяли и перемешивали в мешалке в течение 1 ч до готовности раствора. Наконец, полученному раствору давали отстояться в течение 20 ч. По завершении процесса отстаивания укладывали в воронку фильтровальную бумагу, как показано на рис. 6в, и фильтровали раствор, после чего подвергали материал процессу сушки при 45°C. Как видно на рис. 6г, сформированный материал был подвергнут термообработке при 460°C в течение 1 ч до готовности. Как видно на рис. 6д, получение наночастиц было признано успешным по результатам анализа изображений, сделанных с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) и различных аналитических измерений полученного материала, чтобы понять, обладает ли полученный материал свойствами наночастиц.

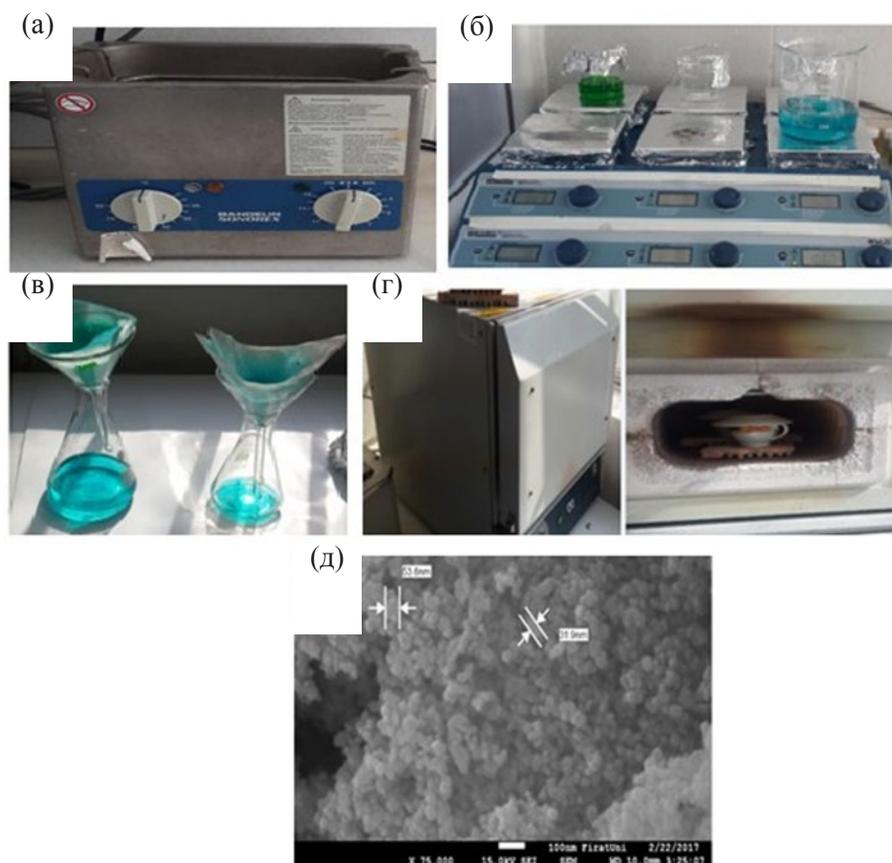
Перед дозированием добавок к топливу полученное биодизельное топливо смешивали со стандартным топливом в количестве 20%. Затем в то-

пливо были добавлены две различные пропорции добавок наночастиц, 50 и 100 ppm, и в ультразвуковой ванне была получена желаемая смесь топлива. Физико-химические свойства биодизеля, полученного с использованием наночастиц B20 + 50 ppm CuO и B20 + 100 ppm CuO, были протестированы по стандартам автомобильного топлива TS-EN 14214 и исследована их пригодность для использования в двигателях. Кроме того, для сравнения были проведены испытания стандартного дизельного топлива и биодизеля без добавок.

#### ИСПЫТАНИЕ ДВИГАТЕЛЯ

Экспериментальная установка состоит из дизельного двигателя, синхронного генератора, прецизионных весов, нагрузочной группы переменного тока, анализатора выхлопных газов и прибора для измерения дыма. Экспериментальные исследования проводились на дизельном двигателе марки Genpower. Было проанализировано биодизельное топливо, произведенное с использованием нанодобавок к маслу мака и канолы. Вид экспериментальной установки представлен на рис. 7.

**Рис. 5.** Маковое масло и полученный биодизель.



**Рис. 6.** Устройства, использованные в экспериментах, и СЭМ-изображение полученных наночастиц: а – ультразвуковая ванна; б – электронная мешалка; в – химический стакан и воронка; г – высокотемпературная печь для сушки; д – СЭМ-изображение наночастиц CuO.



**Рис. 7.** Вид экспериментальной установки.

Перед началом экспериментов было выполнено текущее техническое обслуживание двигателя: замена смазочного масла и очистка воздушного фильтра. Были сняты и проверены топливные форсунки двигателя. Все испытания топлива проводились без каких-либо модификаций двигателя. Двигатель некоторое время работал на стандартном дизельном топливе без нагрузки, а затем, после того как двигатель достиг оптимальной рабочей температуры, в 4 этапа была приложена нагрузка 2.5 кВт (25%) – 5 кВт (50%) – 7.5 кВт (75%) – 10 кВт (100%). Этот процесс повторяли трижды с регистрацией среднего измеренного значения. После завершения измерений для одного типа топлива двигатель останавливали, а через некоторое время вновь запускали в работу с другим типом топлива. Были измерены удельный расход топлива (г/кВт·ч), УВ (ppm), CO (%), CO<sub>2</sub> (%), O<sub>2</sub> (%), NO<sub>x</sub>

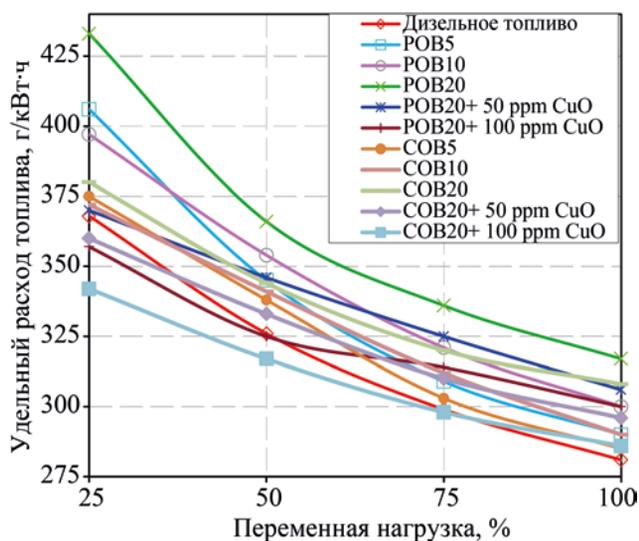


Рис. 8. Изменения значений удельного расхода топлива (SFC) для проб топлива при переменной нагрузке.

(ppm), температура выхлопных газов на выходе (°C) и уровень выброса дыма (сажи).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были определены значения удельного расхода топлива (SFC) и уровня выбросов отработанных газов испытываемых образцов топлива COB5, COB10, COB20, COB20 + 50 ppm CuO, COB20 + 100 ppm CuO, полученных из канолового масла, и POB5, POB10, POB20, POB20 + 50 ppm CuO, POB20 + 100 ppm CuO, полученных из макового масла. Измерения в процессе испытаний проводили при постоянной скорости 1500 об/мин и в условиях переменной нагрузки дизельного генератора. Измеренные и рассчитанные значения SFC, NO<sub>x</sub>, CO, UV уровня выбросов дыма (сажи) и темпера-

туры выхлопных газов при этих измерениях сравнивали с соответствующими значениями для стандартного дизельного топлива.

#### Анализ значений удельного расхода топлива.

Удельный расход топлива (SFC) определяется как количество топлива, потребляемого на единицу мощности. Значения SFC, рассчитанные в процессе испытаний, показаны в табл. 2 и на рис. 8.

Было замечено, что значения SFC для всех проб топлива уменьшались с увеличением нагрузки. Учитывая все условия нагрузки, было определено, что самые низкие значения SFC были у дизельного топлива, а самые высокие – для топлива COB20 + 100 ppm CuO. Было замечено, что значения вязкости и плотности тестовых топлив, содержащих биодизель, высокие, а значение тепловой энергии низкое, что приводит к более высоким значениям SFC по сравнению со стандартным дизельным топливом. Эта проблема была решена с помощью добавки наночастиц. При сравнении биодизеля на основе канолового масла с биодизелем на основе макового масла было определено, что первый потребляет меньше топлива на единицу мощности. Установлено, что основной причиной этого различия было высокое значение тепловой энергии канолового биодизеля по сравнению с маковым. Плотность, вязкость и теплотворная способность топлива, впрыскиваемого в камеру сгорания, являются наиболее фундаментальными факторами, которые напрямую влияют на значения удельного расхода топлива (SFC) [15–17].

**Анализ уровня выбросов NO<sub>x</sub>.** Анализ уровня выброса важен, так как оксиды азота (NO<sub>x</sub>) составляют 79% воздуха, поступающего в камеру сгорания. Такой выброс происходит во время работы

Таблица 2. Значения SFC проб топлива при переменной нагрузке

Эфир POME	Значение SFC, г/кВт·ч				Эфир COME	Значение SFC, г/кВт·ч			
DF	368	326	299	281	DF	368	326	299	281
B5	406	345	309	290	B5	375	338	303	285
B10	397	354	321	300	B10	372	341	312	290
B20	433	366	336	317	B20	380	344	320	308
B20 + 50 ppm CuO	370	346	325	306	B20 + 50 ppm CuO	360	333	310	296
B20 + 100 ppm CuO	357	325	314	300	B20 + 1000 ppm CuO	342	317	298	286

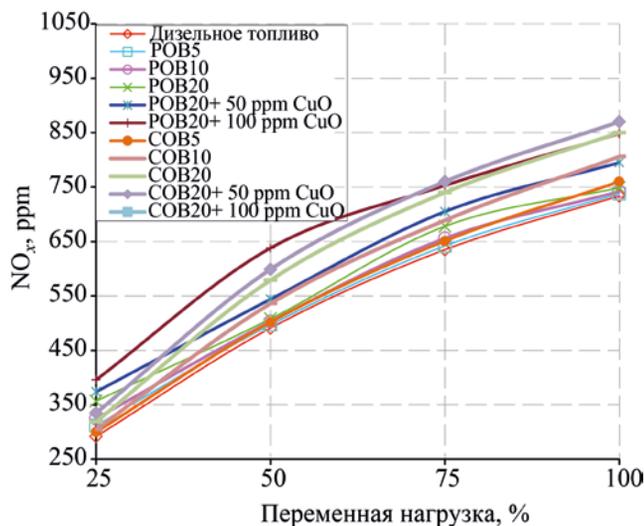


Рис. 9. Изменение уровня выбросов NO<sub>x</sub> у проб топлива при переменной нагрузке.

двигателя при высоких температурах. В общем случае термин NO<sub>x</sub> выражает общую плотность NO и NO<sub>2</sub> в атмосфере. Кислород в используемом воздухе вступает в реакцию с азотом в условиях чрезвычайно высоких рабочих температур и при наличии достаточного времени для горения. Образование NO<sub>x</sub> существенно зависит от температуры

цилиндра, давления, задержки момента зажигания и времени горения. Уровни выбросов NO<sub>x</sub> для испытываемых проб топлива показаны в табл. 3 и на рис. 9.

Было замечено, что значения выбросов NO<sub>x</sub> у всех испытываемых проб топлива увеличивались по мере увеличения нагрузки на двигатель. Учитывая все условия нагрузки, было определено, что самые низкие значения выбросов NO<sub>x</sub> присущи дизельному топливу. В химический состав биодизеля входит кислород. Это увеличивает давление в цилиндре и температуру в камере сгорания. Значения температуры выхлопных газов также подтверждают это. Данной причиной объясняются высокие уровни выбросов NO<sub>x</sub> при испытании биодизельного топлива. Можно показать, что увеличение пропорции биодизеля в дизельном топливе до высоких уровней давления и температуры в цилиндрах, задержки момента зажигания и времени сгорания приводят к образованию выбросов NO<sub>x</sub> [18].

**Анализ уровня выбросов CO.** Основная причина выброса CO – недостаток кислорода в камере сгорания. Значения выбросов CO для испытываемых проб топлива показаны в табл. 4 и на рис. 10.

Было обнаружено, что уровень CO в топливе, содержащем биодизель, ниже, чем в стандартном

Таблица 3. Уровень выбросов NO<sub>x</sub> у проб топлива при переменной нагрузке

Эфир POME	Выброс NO <sub>x</sub> , ppm				Эфир COME	Выброс NO <sub>x</sub> , ppm			
	292	491	635	734		292	491	635	734
DF	292	491	635	734	DF	292	491	635	734
B5	312	497	642	738	B5	300	502	651	760
B10	325	503	656	742	B10	305	536	689	806
B20	357	508	678	749	B20	319	579	740	850
B20 + 50 ppm CuO	374	544	705	795	B20 + 50 ppm CuO	335	599	760	870
B20 + 100 ppm CuO	396	638	753	848	B20 + 100 ppm CuO	352	675	831	899

Таблица 4. Уровень выбросов CO у проб топлива при переменной нагрузке

Эфир POME	Выброс CO, %				Эфир COME	Выброс CO, %			
	0.040	0.080	0.170	0.290		0.040	0.080	0.17	0.29
DF	0.040	0.080	0.170	0.290	DF	0.040	0.080	0.17	0.29
B5	0.040	0.050	0.150	0.250	B5	0.030	0.055	0.14	0.22
B10	0.035	0.040	0.110	0.230	B10	0.035	0.040	0.10	0.20
B20	0.040	0.050	0.080	0.200	B20	0.030	0.045	0.08	0.15
B20 + 50 ppm CuO	0.025	0.030	0.055	0.095	B20 + 50 ppm CuO	0.026	0.038	0.06	0.12
B20 + 100 ppm CuO	0.020	0.022	0.045	0.055	B20 + 100 ppm CuO	0.0220	0.030	0.05	0.10

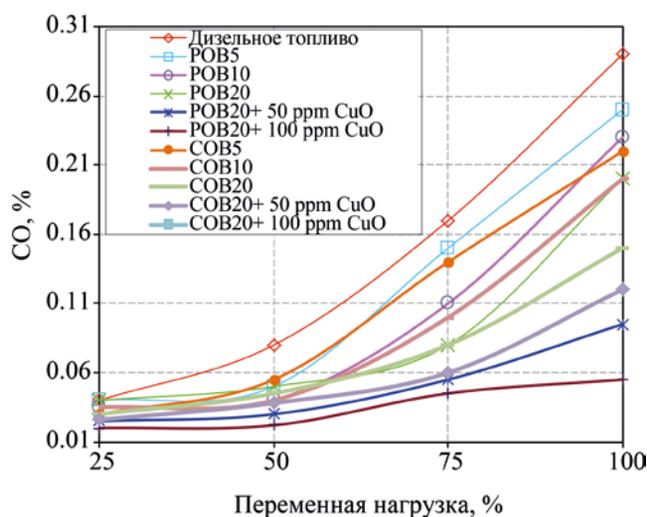


Рис. 10. Изменение уровня выбросов CO у проб топлива при переменной нагрузке.

дизельном топливе при всех условиях нагрузки. Самый высокий уровень выбросов CO был отмечен в дизельном топливе, а самый низкий – в топливе POB20 + 100 ppm CuO. Когда значения CO во всех испытываемых пробах топлива оценивались в целом, было замечено, что уровень выбросов CO снижался обратно пропорционально увеличению содержания кислорода в пробе топлива. Было замечено, что с добавлением присадок к биодизелю в виде наночастиц это снижение получило дальнейшее развитие в положительном направлении. Появление выбросов CO в дизельных двигателях можно объяснить многими причинами. Неполное сгорание из-за низкой температуры газа, недостатка кислорода и недостаточного времени для конверсии CO в CO<sub>2</sub> увеличивает уровень выбросов CO. Содержание кислорода в биодизельном топливе,

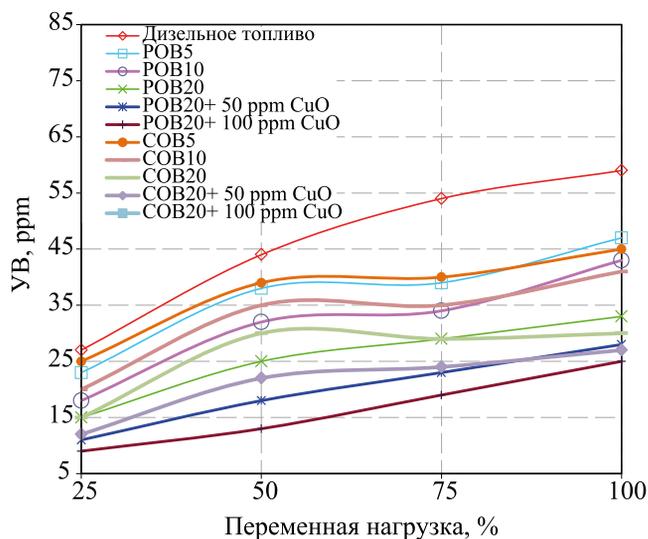


Рис. 11. Изменение уровня выбросов углеводородов у проб топлива при переменной нагрузке.

низкое содержание свободного углерода и высокое цетановое число являются основными причинами снижения выбросов CO [19].

**Анализ уровня выбросов углеводородов.** Если кратко, причиной выбросов УВ является неполное сгорание. Уровни выбросов УВ испытываемого топлива показаны в табл. 5 и на рис. 11.

У всех испытываемых проб топлива причиной образования выбросов УВ было увеличение количества используемого топлива по мере увеличения нагрузки. Принимая во внимание все условия нагрузки, было замечено, что самые высокие уровни выбросов УВ были обнаружены при использовании дизельного топлива, а самые низкие – при использовании топлива POB20 + 100 ppm CuO. Было установлено, что высокое цетановое число и содер-

Таблица 5. Уровень выбросов углеводородов в пробах топлива при переменной нагрузке

Эфир POME	Выбросы УВ, ppm				Эфир COME	Выбросы УВ, ppm			
DF	27	44	54	59	DF	27	44	54	59
B5	23	38	39	47	B5	25	39	40	45
B10	18	32	34	43	B10	20	35	35	41
B20	15	25	29	33	B20	15	30	29	30
B20 + 50 ppm CuO	11	18	23	28	B20 + 50 ppm CuO	12	22	24	27
B20 + 100 ppm CuO	9	13	19	25	B20 + 1000 ppm CuO	6	16	20	25

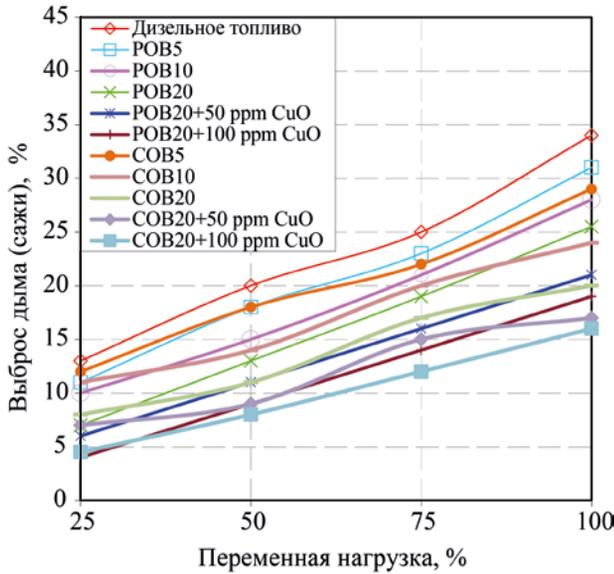


Рис. 12. Выбросы дыма (сажи) у проб топлива при переменной нагрузке.

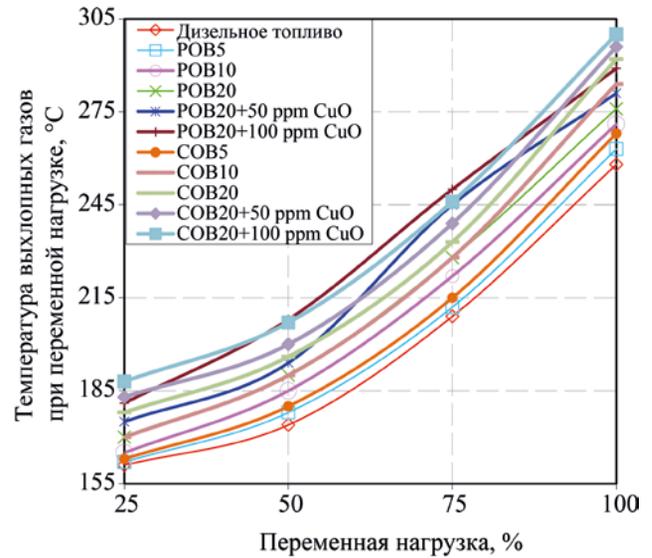


Рис. 13. Изменение температуры проб топлива на выходе выхлопных газов при переменной нагрузке.

жание кислорода в пробах биодизельного топлива создают условия для хороших характеристик горения, что ведет к снижению уровня выбросов УВ. Кроме того, было замечено, что добавление наночастиц существенно снижает уровень выбросов УВ.

**Анализ уровня выбросов дыма (сажи)** Важными параметрами, влияющими на образование сажи, являются зоны турбулентного перемешивания и температура пламени. Уровни выброса дыма (сажи) у испытываемых проб топлив показаны в табл. 6 и на рис. 12.

Увеличение количества используемого топлива с увеличением нагрузки повышало уровень вы-

бросов дыма для всех испытываемых проб топлива. При всех условиях нагрузки было определено, что самые высокие уровни выбросов дыма имеют место при использовании дизельного топлива, а самые низкие – при использовании топлива COB20 + 100 ppm CuO. Было замечено, что с добавлением присадок в виде наночастиц к биодизелю это снижение получило дальнейшее развитие в положительном направлении. Кислородсодержащие виды топлива повышают температуру внутри цилиндра. Считается, что это повышение положительно влияет на полноту сгорания и предотвращает изменение температуры в данной зоне. Зональное изменение температуры и распределение концентрации кис-

Таблица 6. Уровни выбросов дыма (сажи) у проб топлива при переменной нагрузке

Эфир POME	Выброс дыма (сажи), %				Эфир COME	Выброс дыма (сажи), %			
	13	20	25	34.0		13.0	20	25	34
DF	13	20	25	34.0	DF	13.0	20	25	34
B5	11	18	23	31.0	B5	12.0	18	22	29
B10	10	15	21	28.0	B10	11.0	14	20	24
B20	7	13	19	25.5	B20	8.0	11	17	20
B20 + 50 ppm CuO	6	11	16	21.0	B20 + 50 ppm CuO	7.0	9	15	17
B20 + 100 ppm CuO	4	9	14	19.0	B20 + 1000 ppm CuO	4.5	8	12	16

**Таблица 7.** Значения температуры выхлопных газов проб топлива при переменной нагрузке

Эфир РОМЕ	Температура выхлопных газов при переменной нагрузке, °С				Эфир СОМЕ	Температура выхлопных газов при переменной нагрузке, °С			
	161	174	209	258		161	174	209	258
DF	161	174	209	258	DF	161	174	209	258
B5	162	178	212	263	B5	163	180	215	268
B10	165	185	222	271	B10	170	190	228	284
B20	170	190	228	276	B20	178	196	233	292
B20 + 50 ppm CuO	175	194	245	281	B20 + 50 ppm CuO	183	200	239	296
B20 + 100 ppm CuO	181	208	250	289	B20 + 1000 ppm CuO	188	207	246	300

лорода являются основными механизмами, запускающими образование сажи [20].

**Анализ значений температуры выхлопных газов.** Высокая тепловая энергия в камере сгорания вызывает высокую температуру выхлопных газов. Значения температуры выхлопных газов испытываемых проб топлива показаны в табл. 7 и на рис. 13.

Было определено, что по мере увеличения нагрузки значения температуры выхлопных газов увеличились при всех тестируемых пробах топлива. Было замечено, что самая низкая температура выхлопных газов на выходе имела место при использовании дизельного топлива. Высокое цетановое число и содержание кислорода в испытываемых пробах топлива, содержащих биодизель, являются основной причиной высоких значений температуры выхлопных газов. В [21] установлено, что в случае использования биодизеля в качестве топлива в дизельных двигателях температура выхлопных газов выше из-за более длительного горения. Хорошие характеристики горения всегда приводят к тому, что температура выхлопных газов на выходе достигает высоких значений.

Таким образом, в настоящем исследовании получали биодизель из канолового и макового масла и смешивали его в пропорции 5, 10 и 20% со стандартным дизельным топливом. Пробы биодизельного топлива с присадками были получены путем добавления производимых нами наночастиц CuO к пробам топлив, содержащим биодизель. Затем к топливу РОВ20 и СОВ20 были добавлены наночастицы CuO в количестве 50 и 100 ppm, после чего в ультразвуковой ванне была получена требуемая топливная смесь.

Были измерены технические свойства этих видов топлива и исследовано их соответствие стандартам. Замечено, что значения вязкости и плотности испытываемого биодизельного топлива являются высокими, а значение тепловой энергии низкое, что приводит к более высоким значениям удельного расхода топлива (SFC) по сравнению со стандартным дизельным топливом. Однако добавление наночастиц привело к снижению этих значений по сравнению со значениями у дизельного топлива, что оказало положительное действие на топливо. Было замечено, что с увеличением доли биодизеля в дизельном топливе уровни выбросов CO, УВ и дыма, которые являются наиболее опасными выбросами для окружающей среды, уменьшаются. Введение наночастиц положительно сказалось на этом снижении. Было замечено, что биодизельное топливо с наночастицами имеет высокое цетановое число, содержание кислорода в нем положительно влияет на характеристики сгорания, поэтому выбросы CO, УВ и дыма (сажи) у этого топлива ниже, чем у стандартного дизельного топлива. Из полученных результатов видно, что добавление наночастиц к топливу положительно влияет на показатели выхлопа и выбросов. Сравнение проб биодизеля и топлива, созданного путем добавления наночастиц к этим пробам, показало, что добавление наночастиц способствует снижению уровня выбросов CO примерно на 20%, УВ на 27%, дыма (сажи) на 29%, удельного расхода топлива на 16%.

В результате исследования получен новый результат: найдено, что с добавлением наночастиц произошло улучшение процесса горения и повышение эксплуатационных свойств биодизельного то-

плива, сопровождающиеся снижением количества выхлопа и выбросов. То есть при использовании биодизельного топлива с наночастицами наблюдается положительное влияние на окружающую среду. Также было определено, что наночастицы CuO можно использовать в качестве добавки к топливу.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в связи с публикацией настоящей статьи.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ahmet Beyzade Demirpolat, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2533-3381>

Muhammed Mustafa Uyar, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9897-6279>

Hasan Arslanoğlu, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3132-4468>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alptekin E., Çanakç M.* Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat // *Fuel*. 2010. V. 89. P. 4035–4039. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.031>
2. *Yılmaz E., Aksoy F.* An investigation of combustion and performance characteristics of a direct injection Diesel engine fuelled with the blends of 10% fish oil biodiesel and 90% Diesel fuel // *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi. Part C*. 2019. V. 7. № 1. P. 12–24. <https://doi.org/10.29109/gujsc.466544>
3. *Knothe G., Razon L.F.* Biodiesel fuels // *Prog. Energy and Combust. Sci.* 2017. V. 58. P. 36–59. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
4. *Balat M., Balat H.* Progress in biodiesel processing // *Appl. Energy*. 2010. V. 87. № 6. P. 1815–1835. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.01.012>
5. *Gebremariam S.N., Marchetti J.M.* Economics of biodiesel production: Review // *Energy Convers. Manage.* 2018. V. 168. P. 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.002>
6. *Mathiyazhagan M., Ganapathi A.* Factors affecting biodiesel production // *Research in Plant Biology*. 2011. V. 1. № 2. P. 01–05.
7. *Moradi G.R., Dehghani S., Khosravian F., Arjmandzadeh A.* The optimized operational conditions for biodiesel production from soybean oil and application of artificial neural networks for estimation of the biodiesel yield // *Renew. Energy*. 2013. V. 50. P. 915–920. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.08.070>
8. *Gülüm M., Yesilyurt M.K., Bilgin A.* The modeling and analysis of transesterification reaction conditions in the selection of optimal biodiesel yield and viscosity // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 27. P. 10351–10366. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07473-0>
9. *Kalaimurugan K., Karthikeyan S., Periyasamy M., Mahendran G., Dharmaprabakaran T.* Experimental studies on the influence of copper oxide nanoparticle on biodiesel-diesel fuel blend in CI engine // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2019. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1679290>
10. *Tan S.X., Lim S., Ong H.C., Pang Y.* State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production // *Fuel*. 2019. V. 235. P. 886–907. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.021>
11. *Siva R., Munuswamy D.B., Devarajan Y.* Emission and performance study emulsified orange peel oil biodiesel in an aspirated research engine // *Pet. Sci.* 2019. V. 16. P. 180–186. <https://doi.org/10.1007/s12182-018-0288-0>
12. *Manigandan S., Gunasekar P., Devipriya J., Nithya S.* Emission and injection characteristics of corn biodiesel blends in diesel engine // *Fuel*. 2019. V. 235. P. 723–735. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.071>
13. *Kalaimurugan K., Karthikeyan S., Periyasamy M., Mahendran G.* Emission analysis of CI engine with CeO<sub>2</sub> nanoparticles added neochloris oleoabundans biodiesel-diesel fuel blends // *Mater. Today: Proc.* 2020. V. 33. P. 2877–2881. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.777>
14. *Güler K.* Biodiesel technology, system design an experimental biodiesel production. Yüksek Lisans Tezi S.D.Ü. Fen Bilimler Enstitüsü, Isparta. 2008.
15. *Keskin A., Gürü M., Altıparmak D.* Biodiesel production from tall oil synthesized Mn and Ni based additives: effects of the additives on fuel consumption and emissions // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1139–1143. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.10.021>
16. *Ali Y., Hanna M.A.* Physical properties of tallow ester and diesel fuel blends // *Bioresour. Technol.* 1994. V. 47. P. 131–134. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)90110-4](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)90110-4)
17. *Pugazhavadivu M., Jeyachandran K.* Investigations on the performance and exhaust emissions of a diesel engine

- using preheated waste frying oil as fuel // *Renew. Energy*. 2005. V. 30. P. 2189–2202. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.02.001>
18. *Usta N.* An experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester // *Energy Convers. Manage.* 2005. V. 46. P. 2373–2386. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.12.002>
19. *Altiparmak D., Keskin A., Koca A., Gürü M.* Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends // *Bioresour. Technol.* 2007. V. 98. P. 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.033>
20. *Lapuerta M., Rodriguez-Fernandez J., Agudelo J.R.* Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel // *Bioresour. Technol.* 2008. V. 99. P. 731–740. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.033>
21. *Puhan S., Vedaraman N., Ram B.V.B., Sankarnarayanan G., Jeychandran K.* Mahua oil (*Madhuca Indica* seed oil) methyl ester as biodiesel-preparation and emission characteristics // *Biomass and Bioenergy*. 2005. V. 28. P. 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.06.002>